



Avaliação de Rejeito Industrial do Setor de Aromas e Fragrâncias por Análise Térmica

Antonio Ladeira da Silva

Projeto de Final de Curso

Orientadoras

Prof^ª. Dr^ª. Michelle Gonçalves Mothé (EQ/UFRJ)

Prof^ª. Dr^ª. Cheila Gonçalves Mothé (EQ/UFRJ)

Prof^ª. Dr^ª. Jaqueline Souza de Freitas (IFRJ)

Janeiro de 2020

AVALIAÇÃO DE REJEITO INDUSTRIAL DO SETOR DE AROMAS E FRAGRÂNCIAS POR ANÁLISE TÉRMICA

Antonio Ladeira da Silva

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau em Engenharia Química.

Aprovado por:

M.Sc. Larissa Moraes Viana, Doutoranda

Capitão de Corveta (EN) Priscila Simões Teixeira Amaral Paula, D.Sc.

Prof^a. Rosângela Sabbatini Cerqueira Lopes, D.Sc.

Orientado por:

Prof^a. Michelle Gonçalves Mothé, D.Sc

Prof^a. Cheila Gonçalves Mothé, D.Sc

Prof^a. Jaqueline Souza de Freitas, D.Sc

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Janeiro de 2020

Ficha Catalográfica

Silva, Antonio Ladeira da.

Avaliação de rejeito industrial do setor de aromas e fragrâncias por análise térmica / Antonio Ladeira da Silva. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2020.

xi, 75 p.; il.

(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2020.
Orientadoras: Michelle Gonçalves Mothé, Cheila Gonçalves Mothé e Jaqueline Souza de Freitas.

1. Resíduo. 2. Aromas. 3. Análise térmica. 4. Projeto Final (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Michelle Gonçalves Mothé, Cheila Gonçalves Mothé e Jaqueline Souza de Freitas. I. Avaliação de rejeito industrial do setor de aromas e fragrâncias por análise térmica.

Dedico este trabalho à maior guerreira do meu mundo, minha mãe Elisa Martins Ladeira, alguém cujo amor pelo próximo é a sutil definição de infinito. Se há algum dom de empatia em mim – e sei que há – registro aqui que ele tem origem nela e em seu poder de elevar o outro, transformar o outro, revolucionar o outro. “Amor que não se mede”. E a meu pai, Joaquim Gomes da Silva Neto, que dia após dia, dedica-se em demonstrar como nenhum outro a sua presença através do fazer, mantendo-se corajosamente sempre presente, sendo um apoio indispensável nas mais difíceis situações e cujo nome seria impossível de não citar nessa etapa tão longa e desafiadora.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos especiais à minha orientadora Michelle que habilmente me orientou tanto na confecção deste trabalho quanto no exercício da profissão.

Agradeço também as minhas coorientadoras Prof. Cheila e Prof. Jaqueline pela participação no presente trabalho.

À Universidade Federal do Rio de Janeiro, por me fornecer uma educação pública, gratuita e de qualidade, através da qual pretendo contribuir positivamente para a sociedade brasileira e para o mundo.

À Bell Flavors & Fragrances por possibilitar o acesso às amostras que foram essenciais para o objeto de estudo deste trabalho.

À minha mãe Elisa Martins e meu pai Joaquim Gomes que souberam conduzir a mim ao pleno exercício não somente da cidadania, mas também da gentileza e da empatia e afirmo que, se sou capaz de concluir este episódio da minha vida, é tudo graças a eles que me provaram que o amor verdadeiro é capaz de atravessar todos os obstáculos.

À minha irmã Ana Lúcia Ladeira, sempre presente.

Aos meus amigos Alcir, Amanda Paz, Bernardo Martins, Betão, Bruna Chamusca, Bruno Labanca, Camila Santanioni, Cristian Britto, Cristiane Larosa, Damaris Silva, Daniel Mello, Elton Dias, Frederico Ramos, João Eduardo Lopes, João Eduardo Nacif, Klinsmann Winter, Laura Pina, Letícia Alves, Lucas Peruzzi, Lucas Sales, Marina Moreira, Michelle Rodrigues, Nena Santanioni, Taila Brasil, Raphael Rodrigues, Richard Almeida, Rodolfo Tavares, Sanndy Ellen, Verônica Gaio, Yasmin Avelar e a todos os outros que me deram o empurrão diretamente ou indiretamente, mas necessário para o fim desta etapa.

Um forte e especial obrigado aos meus amigos Bruna Goes e Lucas Queiroz pelas incontáveis horas de ajuda, em absolutamente todos os aspectos da minha vida, seja perto ou à distância.

À memória e honra de Guilherme Fleury Wanderley Soares, meu eterno mentor e amigo.

Às trabalhadoras e aos trabalhadores, do Brasil e do mundo.

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Químico.

AVALIAÇÃO DE REJEITO INDUSTRIAL DO SETOR DE AROMAS E FRAGRÂNCIAS POR ANÁLISE TÉRMICA

Antonio Ladeira da Silva

Janeiro, 2020

Orientadora: Prof. Michelle Gonçalves Mothé, Dr^a.

Coorientadoras: Prof. Cheila Gonçalves Mothé, Dr^a. e Prof. Jaqueline Souza de Freitas, Dr^a.

Os aromas e as fragrâncias constituem um conjunto de moléculas que, para além de conferirem sabor e odor, são partes de uma vasta gama de produtos utilizados na rotina humana, com raízes culturais que datam da Antiguidade. Atualmente, o setor de aromas e fragrâncias representa um mercado multibilionário consolidado, produtor de desenvolvimento científico e inovação. Um dos principais desafios no tratamento de águas de indústrias e cidades atualmente são os contaminantes de preocupação emergente, cuja presença em efluentes persiste mesmo após os tratamentos convencionais. Entre estes contaminantes, está uma série de moléculas manipuladas e comercializadas pelo setor. O presente trabalho fornece um monitoramento tecnológico das alternativas de tratamento de resíduos, uma análise mercadológica e um estudo de caso de um efluente de aromas doces.

Palavras-chave: resíduo, aromas, análise térmica.

LISTA DE FIGURAS

Figura IV.1 -	Representação de homens coletando flores de lótus, feita na tumba de Djou.....	21
Figura IV.2 -	Desenhos de perfumistas fabricando perfumes no Egito Antigo, na tumba de Petosiris.....	22
Figura IV.3 -	Exemplos de algumas fragrâncias comercialmente bem sucedidas entre 1727 e 1942.....	24
Figura IV.4 -	Quantidades, em mil toneladas, e os preços unitários médios para as exportações e importações brasileiras de óleos essenciais e produtos para a indústria de fragrâncias e higiene pessoal.....	28
Figura IV.5 -	Geração dos principais resíduos em uma planta produtora de fragrâncias, exemplo no setor de F&F.....	35
Figura IV.6 -	Um dos <i>slogans</i> da recente marca de perfumes Henry Rose é “A segurança começa com a transparência”.....	43
Figura V.1 -	Amostra de efluente industrial (à esquerda) e amostra após destilação fracionada (à direita).....	48
Figura V.2 -	Aparato para a destilação fracionada do efluente.....	49
Figura VI.1 -	Distribuição dos 30 artigos selecionados sobre rejeitos no setor de F&F de acordo com o país de origem.....	50
Figura VI.2 -	Periódicos com o maior número de artigos selecionados segundo a metodologia empregada.....	53
Figura VI.3 -	Número de artigos publicados, de acordo com os critérios adotados, dividido por período de tempo.....	54
Figura VI.4 -	Distribuição do Market Share (%) das maiores indústrias de F&F.....	57
Figura VI.5 -	Evolução do Market Share, em valores percentuais, somado das quatro maiores empresas do setor de aromas e fragrâncias com linha de tendência no tempo.....	60
Figura VI.6 -	MS (%) das maiores empresas do setor de F&F, por país.....	61
Figura VI.7 -	Curvas de TG, DTG e DTA respectivamente representadas em verde, azul e vermelho.....	63

LISTA DE TABELAS

Tabela IV.1 -	Tabela de fórmulas de aromas artificiais de frutas de Kletzinsky.....	18
Tabela IV.2 -	Características da produção de aromas ao longo da história, dos anos 1950 ao novo século.....	19
Tabela IV.3 -	Definições relevantes ao setor de aromas e fragrâncias (F&F).....	25
Tabela V.1 -	Estratégia de mapeamento utilizada na base <i>Scopus</i>	45
Tabela VI.1 -	Artigos selecionados no mapeamento de tecnologias relacionadas aos rejeitos industriais do setor de F&F.....	51
Tabela VI.2 -	Receita, em US\$ milhões, das 10 empresas com as maiores fatias de mercado, de acordo com Leffingwell & Associates, a nível global.....	56
Tabela VI.3 -	Últimas cinco aquisições das quatro maiores empresas de F&F.....	58
Tabela VI.4 -	Market Share (MS), em valores percentuais, das 10 maiores empresas do setor de F&F.....	59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIFRA – Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Essenciais, Produtos Químicos Aromáticos, Fragrâncias, Aromas e Afins

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

AHTN - 7-acetil-1,1,3,4,4,6-hexametiltetrahidronaftaleno, tonalide.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

AOP – *Advanced Oxidation Process*, Processo de Oxidação Avançada

CEC – *Contaminants of Emerging Concern*, Contaminantes de Preocupação Emergente

CEO – *Chief Executive Officer*, Diretor executivo

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

COT – Carbono Orgânico Total

CQ – Controle de Qualidade

DSC – *Differential Scanning Calorimetry*, Calorimetria Diferencial de Varredura

DTA – *Differential Thermal Analysis*, Análise Térmica Diferencial

DTG – *Derivative Thermogravimetry*, Termogravimetria Derivativa

DQO – Demanda Química de Oxigênio

EPA – *United States Environmental Protection Agency*, Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

EWG – *Environmental Working Group*, Grupo de Trabalho Ambiental

FDA – *U. S. Food and Drug Administration*

FDS – *Flavor Delivery System*, Sistema de Entrega de Aroma

FEMA – *Flavors and Extract Manufacturers Association of the United States*, Associação de Fabricantes de Aromas e Extratos dos Estados Unidos

F&F - *Flavors and Fragrances*, Aromas e Fragrâncias

FTIR – *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*, Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

GC – *Gas Chromatography*, Cromatografia Gasosa

HHCB - 1,3,4,6,7-hexahidro-4,6,6,7,8-hexametilciclopenta- γ -2-benzopirano, galaxolide

HPLC – *High Performance Liquid Chromatography*, Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

IFF - *International Flavors and Fragrances, Inc*

IFRA – *International Fragrance Association*, Associação Internacional de Fragrâncias

IOFI – *International Organization of the Flavor Industry*, Organização Internacional da Indústria de Aromas

MBR – *Membrane Bioreactor*, Biorreator de membrana

MTR – Manifesto de Transporte Rodoviário

MS – *Market Share*, Fatia de Mercado

MS – *Mass Spectrometry*, Espectrometria de Massas

NBR – Norma Brasileira

NMR – *Nuclear Magnetic Resonance*, Ressonância Magnética Nuclear

PCI – Poder Calorífico Inferior

PCS – Poder Calorífico Superior

PD&I – Pesquisa, Desenvolvimento & Inovação

PDS – *Perfume Delivery System*, Sistema de Entrega de Perfume

P&G – Procter & Gamble Company

RDC – Resolução de Diretoria Colegiada

TDB – *Drinking Water Treatability Database*, Banco de Dados de Tratabilidade da Água Potável

TG – Termogravimetria

UV – Ultravioleta

ÍNDICE

Capítulo I – Introdução	12
Capítulo II – Objetivos	14
II.1 – Objetivo Geral	14
II.2 – Objetivos Específicos	14
Capítulo III – Motivação	15
Capítulo IV – Revisão Bibliográfica	17
IV.1 – Breve Histórico	17
IV.2 – Conceitos e Classificações de Aromas e Fragrâncias	24
IV.3 – Mercado de Aromas e Fragrâncias	26
IV.4 – Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação (PD&I)	29
IV.5 – Geração de Resíduos na Indústria de Aromas e Fragrâncias	33
IV.6 – Alternativas de Tratamento para Efluentes Industriais	37
IV.7 – Mercado de F&F e uma Particularidade: o Segredo Industrial	39
Capítulo V – Metodologia	44
V.1 – Metodologia Teórica	44
V.2 – Metodologia Experimental – Estudo de Caso	47
V.2.1 – Amostra	47
V.2.2 – Destilação Fracionada	48
V.2.3 – Análise Térmica (Termogravimetria/Termogravimetria Derivativa e Análise Térmica Diferencial)	49
Capítulo VI – Resultados e Discussão	50
VI.1 – Monitoramento Tecnológico	50
VI.2 – Análise Mercadológica	56
VI.3 – Estudo de Caso	62
VI.3.1 – Destilação Fracionada	62
VI.3.2 – Caracterização por Análise Térmica	62
Capítulo VII – Conclusão	64
Referências Bibliográficas	66

Capítulo I – Introdução

O setor de aromas e fragrâncias (*flavors and fragrances*, F&F) é um setor de caráter produtivo e industrial que fornece, para outras indústrias, misturas de compostos químicos capazes de conferir novas propriedades a produtos finais ou a compostos intermediários de outras indústrias. Estas propriedades são o sabor e o odor, cujas demandas são supridas pelo fornecimento de classes de compostos denominadas, respectivamente, aromas e fragrâncias (SPEZIALI, 2012). A necessidade de produzir moléculas ou misturas capazes de conferir odor e/ou sabor remonta a tempos anteriores ao cristianismo e encontra forte apelo cultural em todo o mundo.

Curiosamente, o setor de F&F – apesar de ter sido gerado no berço da química moderna – é pouco difundido na sociedade como indústria química, se comparado ao setor farmacêutico e ao setor petroquímico. Ainda assim, este é um setor multibilionário e está presente na vida de todos os seres humanos do mundo dito “desenvolvido” (ROWE, 2005).

Em geral, as mesmas companhias que produzem aromas também são aquelas que produzem fragrâncias, com poucas exceções, haja vista a similaridade dos processos de produção, das fontes de matérias-primas, da logística empregada e do saber técnico envolvido (GORAYEB et al., 2013; SPEZIALI, 2012). A complexidade sobre a qual o setor requer alto conhecimento técnico está no controle de qualidade e nas operações logísticas, além da dinâmica veloz das atividades de PD&I.

Em termos de matérias-primas, as ditas fragrâncias e os aromas não são as únicas moléculas empregadas nessas indústrias. Também, estabilizantes redutores da taxa de volatilização e solventes são utilizados para, respectivamente, minimizar perdas por degradação e volatilização e auxiliar a dissolução de sólidos são frequentemente adicionados ao produto acabado (GUPTA, 2016; OECD, 2010 apud KIRK-OTHMER, 2005).

Apesar de culturalmente bem avaliados e largamente utilizados de forma medicinal, cosmética e terapêutica, há uma preocupação crescente com a exposição individual a produtos odoríferos pela complexidade das formulações, pouca informação disponível acerca dos constituintes, presença de substâncias alergênicas e toxicidade, além da associação com problemas de saúde (BICKERS et al., 2003; BOM et al., 2019; STEINEMANN, 2017). Em decorrência disto, diversas organizações e agências tem fornecido relatórios à sociedade

contendo avaliações de riscos (OECD, 2010; SARANTIS et al., 2010; DANISH ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2008). Isto tem levado grandes empresas clientes do setor de F&F a adotarem programas de divulgação progressiva de ingredientes de fragrâncias presentes em seus produtos (P&G, 2017; SC JOHNSON, 2018; UNILEVER, 2019), medida que esbarra em limitações do próprio negócio.

Para além das questões relativas à saúde humana, há o fator ambiental. As fragrâncias, por conterem substâncias voláteis, adicionam poluição ao ar ou são extraídas/sintetizadas de forma pouco sustentável. Felizmente, existem oportunidades em se aprimorar o ciclo de vida de uma determinada substância ao se modificar a forma de obtê-la. Apesar de muito criticadas, as fragrâncias sintéticas têm um importante papel na sustentabilidade de matérias-primas (BOM *et al.*, 2019). Uma molécula conhecida como Helional, cujo odor é semelhante ao exalado pelas raízes da árvore sassafras, desde que começou a ser obtida por síntese, poupa 110.000 árvores do desmatamento por ano (BOM et al., 2019 apud INTERNATIONAL FRAGRANCE ASSOCIATION, 2011). Desta forma, muitos estudos focam em novas alternativas para extração e síntese, de acordo com os princípios da química verde e em busca de soluções mais sustentáveis (GALLAGE e MØLLER, 2015).

As quatro maiores empresas do setor de F&F emitem anualmente um Relatório de Sustentabilidade, no qual detalham indicadores-chave de sustentabilidade. Notavelmente e, a respeito do tema deste trabalho, três destas disponibilizam informações quantitativas sobre o volume de resíduo perigoso e não-perigoso gerado e sobre o volume em relação à forma de destinação final. Também possuem, em seus websites oficiais, uma área dedicada apenas à temática de sustentabilidade (FIRMENICH, 2018; GIVAUDAN, 2018; IFF, 2017; SYMRISE, 2018).

Capítulo II – Objetivos

II.1 – Objetivo Geral

O objetivo principal do presente trabalho é realizar um estudo de caso sobre amostra de rejeito industrial do setor de aromas e fragrâncias, F&F, pelo estudo do seu comportamento térmico.

II.2 – Objetivos Específicos

- Utilizar a base de dados de artigos científicos, Scopus, para realizar um monitoramento tecnológico de artigos publicados sobre rejeitos do setor de aromas e fragrâncias (F&F) e propor sugestões de alternativas para tratamento de efluente industrial do setor;
- Consolidar uma análise mercadológica, através de diversas fontes de dados, para compreender o mercado no qual está inserido o setor de F&F;
- Caracterizar o comportamento térmico de amostra de rejeito industrial do setor de F&F pelas técnicas de Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA);

Capítulo III – Motivação

O setor de aromas e fragrâncias, ou F&F, é um setor consolidado e representa um mercado multibilionário, produtor de desenvolvimento científico e inovação. Em 2018, esse mercado foi avaliado em 28,2 bilhões de dólares americanos (INDUSTRYARC, 2019), além de apresentar uma taxa de crescimento calculada em 7% no ano de 2017 em relação ao ano anterior (LEFFINGWELL & ASSOCIATES, 2019). Apesar desse imponente cenário, o Brasil atua mais como um exportador de matérias-primas do que de materiais beneficiados. A exemplo dos óleos, o Brasil exporta grandes volumes de óleo essencial bruto enquanto importa óleos beneficiados de alto valor agregado, tornando sua balança comercial neste mercado economicamente deficitária (SPEZIALI, 2012). Ainda assim, por existir em território brasileiro uma série de empresas fabricantes de aromas e fragrâncias, formuladas para serem vendidas a outras empresas como aditivos de produtos direcionados ao consumidor final, é imprescindível entender o setor sob todos os seus aspectos – a incluir, o aspecto da gestão ambiental destes negócios, seu impacto econômico e aos recursos naturais do país.

A principal força motriz desse trabalho é possivelmente o seu maior obstáculo: as políticas de segredo industrial adotadas pelo setor de F&F. Essas políticas, apesar de permearem o cotidiano dos consumidores finais dos produtos que contêm aromas e fragrâncias, sempre foram socialmente pouco percebidas, no entanto, têm ganhado maior destaque.

Os artigos científicos e artigos de revisão no assunto entram em consenso quando ressaltam a falta de informação disponível sobre a composição das fragrâncias e dos aromas como tendo um caráter negativo para o consumidor final (ZINK, 2018; SARANTIS et al., 2010; STEINEMANN, 2009; ZELIGER, 2007; BRIDGES, 2002). Uma vez que o setor limita a sua transparência para a proteção de seus negócios com a alegação de que “o processo de criação da fórmula de um aroma é muito caro e consome tempo, requerendo elementos significantes de *expertise*, inovação e criatividade” (IOFI, 2012). Tais políticas dificultam a obtenção de amostras que permitam elucidar as características de resíduos gerados. Um dos resíduos gerados pelo setor de F&F é o efluente industrial, que necessita de tratamento adequado antes de ser lançado ao corpo hídrico receptor ou à rede de esgotos.

Um dos principais desafios no tratamento de águas de indústrias e cidades atualmente são os contaminantes de preocupação emergente¹ (CEC), uma série de substâncias que inclui compostos farmacêuticos, produtos cosméticos, disruptores endócrinos, retardantes de chama, pesticidas, adoçantes artificiais, entre outros e os metabólitos destes, que oferecem potencial risco à saúde humana e aos sistemas aquáticos e cujo tratamento convencional de efluentes tem baixa eficiência em removê-los. Atualmente, as plantas de tratamento de efluentes são a origem do maior volume de CECs ao meio ambiente (SALIMI et al., 2017; OBERG e LEOPOLD, 2019). Existem evidências da ocorrência de pelo menos 160 diferentes drogas nas águas tratadas por plantas de tratamento de efluentes, águas subterrâneas e rios (OBERG e LEOPOLD, 2019).

Para eliminar o despejo de CECs em corpos hídricos, como rios, águas subterrâneas, bacias hidrográficas e águas destinadas ao consumo humano, algumas tecnologias tais como os filtros de carvão ativado e as membranas de osmose reversa têm sido empregadas, mas ainda são insuficientes para a eliminação completa dos compostos. Alternativas como o desenvolvimento de processos de oxidação avançada (AOP) têm sido estudados para essa finalidade, mas ainda apresentam um alto custo de operação e o problema da geração de produtos de degradação com toxicidade superior à dos compostos degradados (SALIMI et al., 2017).

No contexto das indústrias de F&F e sua produção de aromas e fragrâncias, é notável que, como potencial ejetoras de CECs, precisarão perceber e assumir o desafio de elucidar as substâncias que persistirem após o tratamento de seus efluentes e encontrar uma alternativa interessante para sua eliminação e a de seus metabólitos.

¹ Em inglês, o termo é cunhado como *Contaminants of Emerging Concern* e abreviado como CEC.

Capítulo IV – Revisão Bibliográfica

IV.1 – Breve Histórico

Apesar de ocorrerem naturalmente nos alimentos, os aromas adicionados fazem parte de, em média, 90% dos alimentos comprados pelos norte-americanos, desempenhando um importante papel na amplificação ou modulação da experiência sensorial associada àquele alimento (KENNEDY, 2015). Essas moléculas aromáticas têm sido consumidas desde sempre, incorporadas à alimentação natural do homem por meio dos temperos e especiarias, e posteriormente geradas em transformações químicas e microbiológicas, sendo o cozimento e a fermentação umas das formas mais antigas. O uso de óleos essenciais provenientes de ervas e especiarias sempre despertou o interesse dos humanos, pois além das características aromáticas, também poderiam ocasionalmente apresentar propriedades bacteriostáticas e antissépticas, essenciais em tempos mais remotos (GUENTERT, 2007).

Na Idade Média, as especiarias aromáticas eram usadas como conservantes em um tempo em que não havia refrigeração. Os egípcios já temperavam utilizando endro, cominho, manjerona, coentro, gergelim, tomilho e canela. Como agente adoçante, já exploravam o mel. Monges faziam extratos para aromatizar os alimentos (FEMA, 2018).

A busca por especiarias e por novos aromas foi exacerbada pela crescente globalização. Sendo um dos primeiros produtos usados para troca, eram bastante caros em todo o planeta e em tempos de escassez de um determinado aroma, um substituto era imediatamente desejado (FEMA, 2018). A Grécia e a Roma antigas desenvolveram técnicas até hoje largamente usadas, como a destilação e a extração, através do conhecimento de filósofos como Aristóteles. Especiarias eram utilizadas para conferir sabor aos alimentos, também, com a finalidade de disfarçar o sabor desagradável gerado na decomposição das carnes. O fim do Império Bizantino marcou alterações das rotas comerciais que geraram um crescimento das demandas por uma maior variedade no primitivo mercado de aromas e fragrâncias (ROWE, 2005).

Os aromas artificiais tiveram seu primeiro registro histórico em 1851, em uma exibição no Palácio de Cristal de Londres, na qual doces de abacaxi, pera, maçã e uva haviam sido aromatizados com compostos sintetizados em laboratórios, ou seja, pela primeira vez sem envolver partes das próprias frutas.

Em 1867, uma tabela de fórmulas de autoria de Kletzensky para “essências de frutas artificiais” foi publicada no *Dingler’s Polytechnisches Journal*. As fórmulas eram combinações de substâncias químicas puras misturadas com alguns extratos naturais (em alguns casos). Até mesmo o clorofórmio, conhecido atualmente como um anestésico de alta toxicidade, contribuía para mimetizar aromas similares aos de abacaxi, uva, maçã, laranja, limão e damasco. Em 1885, a tabela de Kletzensky foi incluída na Farmacopeia dos Estados Unidos, conforme se apresenta na Tabela IV.1.

Nomes das Essências	Clorofórmio	Éter Nitroso	Aldeído	Éter Acético	Éter Fórmico	Éter Butírico	Éter Valeriano	Éter Benzoico	Éter Enântico	Óleo de <i>Persicot</i>	Éter Sebáico	Éter Metil-Salicílico	Álcool Amílico	Éter Amil-Acético	Éter Amil-Butírico	Éter Amil-Valeriano	Óleo de Limão	Óleo de Laranja	Soluções Alcoólicas saturadas a frio em:				Glicerina
																			Ácido Tartárico	Ácido Oxálico	Ácido Succínico	Ácido Benzoico	
Abacaxi	1		1			5									10								3
Melão			2		1	4	5				10												3
Morango		1		5	1	5						1		3	2								2
Framboesa		1	1	5	1	1		1	1		1	1		1	1				5		1		4
Uva-Crispa			1	5				1	1										5		1	1	
Uva	2		2		2				10			1							5		3		10
Maçã	1	1	2	1												10				1			4
Laranja	2		2	5	1	1		1				1		1			10	1					10
Pêra				5										2									2
Limão	1	1	2	10													10		10		1		5
Cereja Preta				10				5		2										1		2	
Cereja				5				5	1													1	3
Ameixa			5	5	1	2				4													8
Damasco	1					10	5		1				2		1				1				4
Pêssego			2	5	5	5	5			5	1		2										5
Groselha			1	5				1	1										5		1	1	

Tabela IV.1 – Tabela de fórmulas de aromas artificiais de frutas de Kletzensky.

Fonte: Adaptada de dados de BERENSTEIN, 2015 *apud* UNITED STATES PHARMACOPEIA, 1885.

Uma drástica mudança nos rumos do manejo de aromas artificiais foi estabelecida nos Estados Unidos com a adoção do Ato do Alimento e da Droga Puros² em 1906, obrigando em solo norte-americano procedimentos de fiscalização e uma rotulagem que discriminasse os aromas em ‘aroma de origem natural’ e ‘aroma de origem artificial’, segundo as definições do

² Em inglês, *Pure Food and Drug Act*.

ato. Da mesma forma, o clorofórmio e outras diversas substâncias foram consideradas proibidas para uso em aromatizantes (BERENSTEIN, 2015).

Ao final do século XIX, os aromas sintéticos eram largamente utilizados nos EUA, Alemanha, França e Grã-Bretanha, acompanhando o aumento no consumo de açúcar. Os alimentos que continham aromas sintéticos eram anunciados como mais saborosos e superiores em qualidade aos produtos sem adição de aromas (BERENSTEIN, 2015). A Tabela IV.2 sintetiza os períodos pelos quais a produção de aromas atravessou e atravessa, com base na demanda, na dinâmica mercadológica e no desenvolvimento tecnológico dos anos 50 à atualidade. Os períodos, na literatura, se dividem em Convencional, Clássico, Nova Era e Novo Século (GUENTERT, 2007).

Tabela IV.2 – Características da produção de aromas ao longo da história, dos anos 1950 ao novo século.

1950 – 1965	1965-1990	1990-1999	2000-?
Período Convencional	Período Clássico	Período da Nova Era	Período do Novo Século
<i>Aromas naturais convencionais</i>	<i>Síntese e análise instrumental</i>	<i>Tecnologia e aplicação</i>	<i>Produtividade, alta tecnologia e pesquisa de consumo</i>
Os aromas são baseados em: - extratos naturais; - óleos essenciais; - poucos sintéticos; - aromas de reação.	Os aromas são principalmente baseados em: - constituintes sintéticos idênticos aos naturais; - aromas naturais provenientes de processos físicos e fermentativos; - isolados naturais (citrus, chá, baunilha).	Sistemas de entrega de aroma (FDS) fornecem: - funcionalidade (liberação de aroma); - tecnologias (como encapsulamento) E são decisivos para o sucesso no mercado. Conceitos integrados ao produto final são empregados.	O aroma não é apenas uma parte volátil, mas também produz sabor e <i>chemestesis</i> . Sensações à boca e modificações de sabor se tornaram muito importantes.
Os aromas são líquidos	Aumenta a importância dos aromas secos produzidos por técnica de <i>plating</i> ou <i>spraydrying</i> .	Aromas com vantagens adicionais se tornam importantes	Análise sensorial e pesquisas de mercado/consumo se tornaram parte do pacote de desenvolvimento.
	O mercado se abre a novos produtos e conceitos, como a introdução dos alimentos processados.	O mercado se expande com a introdução do conceito de <i>fast food</i> e alimentos “da moda” cujos ciclos de vida são curtos.	Aspectos de saúde são cada vez mais importantes ao consumidor final. A obesidade e as dietas <i>low-carb</i> influenciam o desenvolvimento de produto. Menos sal também é algo mais bem visto.

Fonte: Adaptado de Guentert (2007).

As fragrâncias possuem características similares aos aromas em termos de seus métodos de extração e matérias-primas. Os perfumistas e aromistas na história mais remota foram os mesmos indivíduos por muitas eras e as similaridades dos processos produtivos gerou o setor unificado de aromas e fragrâncias. Ainda assim, os materiais que exalam odor diferem, de modo geral, no modo de uso daqueles que conferem sabor.

É impossível prever quando começou o interesse humano pelas substâncias odoríferas, mas se acredita que seu uso foi predominante em toda a história da humanidade, tanto para entretenimento quanto para uso medicinal. De fato, Pickenhagen (2017) inicia sua revisão histórica concebendo que: “se o uso de fogo para transformar alimentos for considerada a primeira produção direta de material odorífero, então o uso de materiais odoríferos por hominídeos precede o período denominado *história humana* e a própria existência dos *Homo sapiens sapiens*”. Sendo assim, o uso da fumaça como potencial gerador de odores é considerada a forma mais antiga de perfumaria.

Os traços mais antigos de fogo gerado por outra fonte que não a queda de raios, foram em Israel, há cerca de 790 mil anos, sendo atribuídos ao *Homo erectus*, *Homo ergaster* ou ao arcaico *Homo sapiens* (PICKENHAGEN, 2017 apud GOREN-INBAR, 2004). Outra antiga evidência data de 60 mil anos atrás, no achado em uma cova, no Iraque, dos restos mortais de nove *Homo sapiens neanderthalensis* a uma profundidade de sete metros. Foram encontrados, no solo ao redor, sementes de oito diferentes tipos de flores odoríferas que não foram plantadas na cova, tampouco transportadas por animais, revelando que plantas odoríferas eram utilizadas em ritos de despedida de membros mortos na comunidade já nesse tempo e por outra espécie humana (PICKENHAGEN, 2017 apud CONSTABLE, 1973).

Os primeiros egípcios usavam bálsamos perfumados em suas cerimônias religiosas e em preparativos pré-amorosos (BERGER, 2007). Por exemplo, Bastet, deusa felina filha do deus-sol, tem na escrita de seu nome uma representação do hieróglifo que simboliza um jarro de perfume feito de alabastro, referindo-se a um ritual de purificação envolvido em seu culto (HART, 2007). Nefertum ou Nefertem, deus egípcio da primitiva flor azul de lótus, é amplamente denominado o “deus dos perfumes”. “Para os egípcios, o incenso era o olho de Hórus e a fragrância que este liberava na queima era sua presença divina, tal que grandes quantidades eram necessárias para uso em templos, rituais, cerimônias e festividades” (BYL, 2012). No contexto mitológico, também se pode citar Shesmu, divindade da prensa de extração de óleo e senhor dos locais de manufatura de perfumes e incensos, e Hathor, relacionada a festivais sobre a morte nos quais várias formas de perfume eram empregadas (BYL, 2012).

Byl (2012) reproduz os desenhos de N. de Garis Davies, um casal de egiptólogos dedicados à preservação de cenas do Egito antigo. Um destes desenhos, apresentado pela Figura IV.1, exibe uma cena da Sexta Dinastia, na tumba de Djou em Deir el-Gabrawi, na qual homens caminham em pântanos coletando flores de lótus. Curiosamente, as flores de lótus brancas e azuis eram utilizadas em buquês, mas apenas as azuis eram destinadas à formulação de fragrâncias.

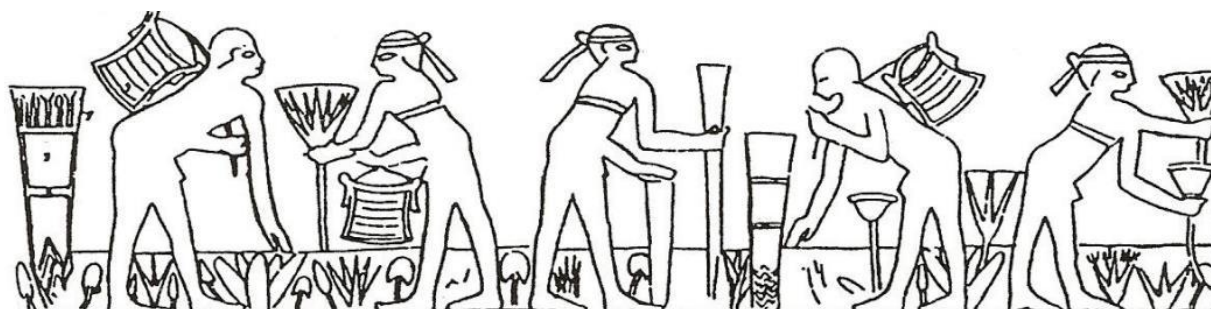


Figura IV.1 – Representação de homens coletando flores de lótus, feita na tumba de Djou.
Fonte: BYL, 2012.

A autora Byl (2012) também discute quatro autores clássicos que sedimentaram os conhecimentos acerca dos tipos de perfumes produzidos, seus ingredientes, suas receitas e seus métodos de produção. Teofrasto (372 a.C. – 287 a.C.) produziu um ensaio chamado *de Odoribus*, ‘os Odores’ no qual disserta sobre a produção de perfumes no volume II de seu livro *Historia Plantarum*, listando vinte plantas usadas em perfumes no mundo antigo, incluindo folhas, flores, madeira, resina e sementes. Dioscórides (40 d.C – 90 d.C.) descreveu o uso medicinal de produtos de origem vegetal, animal e mineral, incluindo receitas de perfumes em seu trabalho *De Materia Medica*, ‘de Importância Médica’. Plínio, o Velho (23 d.C. – 79 d.C.), conhecido por seu trabalho de 37 livros denominado *Naturalis Historia*, ‘História Natural’ em que discute, dentre outros assuntos, plantas aromáticas (livro XII) e perfumes (livro XIII), com referências a produtos de origem vegetal, animal e mineral, inclusive de origem humana. Cláudio Galeno (129 d.C. – 216 d.C.), médico a serviço do reinado de Marco Aurélio, em Roma, escreveu muitos estudos, sendo o ensaio sobre antídotos o que demonstra particular interesse em perfumes. Sem as informações reveladas por esses clássicos autores, pouco seria conhecido a respeito das receitas e da perfumaria no antigo Egito.

Para além do Egito, é mencionada por Fahlbusch et al. (2012) a realização, em 5000 a.C.³, de uma oferenda de incenso ao deus do mar em Nínive, uma cidade extinta da antiga Assíria. A extração de substâncias odoríficas de plantas, em especial, foi muito popular também entre as civilizações grega e romana. No Império Persa, mulheres virgens eram escolhidas para se apresentarem ao rei Xerxes de forma que, antes da apresentação, deveriam passar por um tratamento de seis meses com óleo de mirra e seis meses com perfumes e cosméticos da época, tendo Esther, a escolhida para ser sua esposa, também passado por esse processo (PICKENHAGEN, 2017).

A função de perfumista já existia à época do Egito Antigo, havendo registros de seus trabalhos na tumba de Rekhmireh, em aproximadamente 1430 a.C. e, desde o século 18 a.C., sob a designação *Lu Raqu* (BRUN, 2000). Na Figura IV.2, é possível observar desenhos de cenas típicas encontradas na tumba de Petosiris, em que egípcios designados perfumistas exerciam seu ofício.

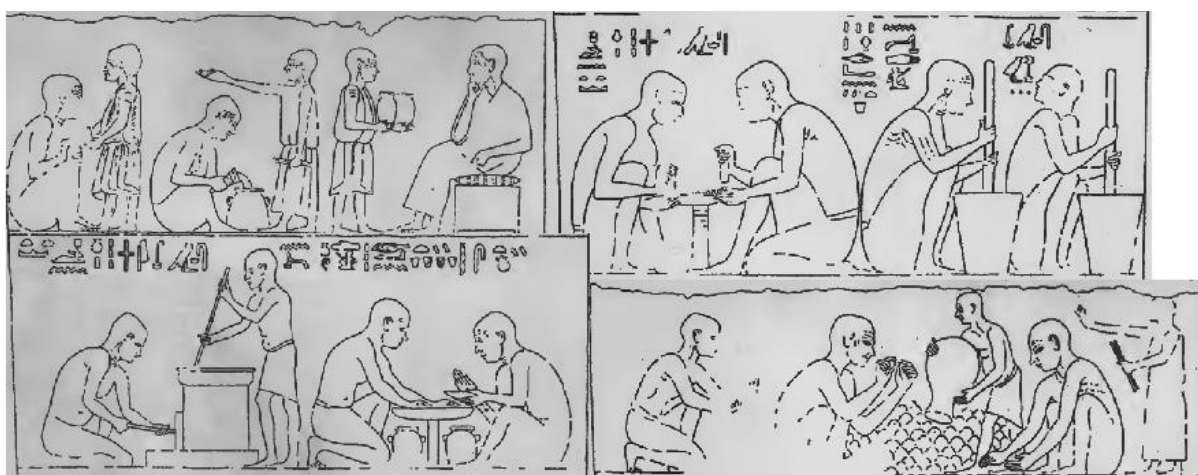


Figura IV.2 - Desenhos de perfumistas fabricando perfumes no Egito Antigo, na tumba de Petosiris.

Fonte: LEFEBVRE, 1924.

Inúmeras referências bíblicas também citam o uso de fragrâncias, mencionando seus nomes e os usos a que se destinavam. A exemplo, é possível encontrar no capítulo 30 do livro de Êxodo, diversas orientações da manufatura de produtos odoríficos com fins religiosos, como o azeite da santa unção.

³ Pickenhagen (2017), ao contrário de Fahlbusch (2012), refere-se a esse evento como ocorrido em 3000 a.C e afirma, segundo sua fonte, que se tratava de uma oferenda ao deus solar Baal. Informações históricas a respeito das substâncias odoríficas deste tempo são, portanto, imprecisas.

E farás um altar para queimar o incenso; de madeira de acácia o farás. [...] Falou mais o Senhor a Moisés, dizendo: Tu, pois, toma para ti das principais especiarias, da mais pura mirra quinhentos siclos, e de canela aromática a metade, a saber, duzentos e cinquenta siclos, e de cálamus aromático duzentos e cinquenta siclos, e de cássia quinhentos siclos, segundo o siclo do santuário, e de azeite de oliveiras um him. E disto fará o azeite da santa unção, o perfume composto segundo a obra do perfumista: este será o azeite da santa unção. (BÍBLIA, Êxodo, 30)

O uso excessivo de fragrâncias foi criticado pelos cônsules romanos Marco Licínio Crasso (114 a.C. – 53 a.C.) e Lúcio Júlio César (110 a.C. – 43 a.C.) que proibiram as vendas de tais produtos (PICKENHAGEN, 2017 apud OHLOFF, 1992).

Baseados nas descobertas dos gregos e dos egípcios, os árabes desenvolveram e/ou aperfeiçoaram técnicas que permitiram o isolamento de substâncias odoríficas de matrizes complexas, como a destilação, a sublimação, a filtração, a produção e a concentração de etanol do vinho. Destaca-se como invenção árabe a destilação por arraste a vapor no isolamento de moléculas voláteis (PICKENHAGEN, 2017).

Apenas no período merovíngio (481 – 751), a cultura de uso de materiais com essências alcança a Europa Ocidental. Em particular, os monastérios desenvolveram largos cultivos de plantas aromáticas. Finalmente, as Cruzadas iniciadas em 1095 permitiram a descoberta de sofisticadas composições aromáticas do Próximo-Oriente, sendo a *Eau de Chypre* considerada uma das primeiras. Com a sofisticação dos métodos de extração ao longo dos séculos, alguns produtos tornaram-se particularmente populares, podendo ser considerados à época recorde de vendas e encontram-se representados na Figura IV.4, tendo sido criações de Giovanni Paolo de Feminis, Pierre-Francois Guerlain, Molinard, Houbigant, Caron, Chanel e Coty (PICKENHAGEN, 2017 apud OHLOFF et al., 2012).

A Figura IV.3 apresenta um breve apanhado cronológico dos lançamentos de composições célebres desta época. Seus círculos maiores representam o criador creditado pela fragrância e os círculos menores se referem às fragrâncias criadas pelo perfumista ou empresa responsável pela fragrância anterior.

Apenas com o surgimento da química orgânica, simbolizado pela conversão de cianato de amônio em ureia por Friedrich Wöhler (1828), que a perfumaria pôde avançar. Mais consideravelmente, com o advento das moléculas orgânicas odoríficas sintéticas. O benzaldeído foi a primeira substância odorífica a ser sintetizada, em 1832, por Friedrich Wöhler e Justus von Liebig, 29 anos após sua primeira extração natural a partir de amêndoas, pelo francês Martres (1803).

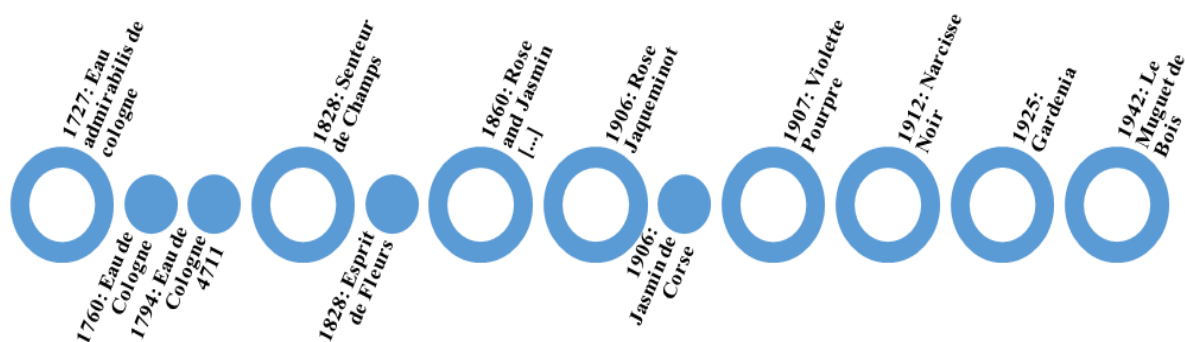


Figura IV.3 - Exemplos de algumas fragrâncias comercialmente bem sucedidas entre 1727 a 1942.

Fonte: Elaborado a partir dos dados de PICKENHAGEN, 2017 apud OHLOFF et al., 2012.

Os avanços da química analítica permitiram também com que, por exemplo, Otto Wallach publicasse mais de 100 artigos envolvendo o isolamento e a identificação de terpenos entre 1884 e 1920. Com o tempo, diversas substâncias antes extraídas de fonte natural passaram a ser sintetizadas, como a cumarina, por Perkin em 1868. A cumarina é usada até hoje em dois terços de todos os novos perfumes. Em 1889, o perfumista francês Aimé Guerlain criou o perfume *Jicky*, no qual são utilizadas vanilina, heliotropina e cumarina sintéticas e então, ineditamente, o perfume passou a não ser mais considerado um produto natural. A partir de então, diversas famílias de compostos odoríficos foram descobertas, isoladas e sintetizadas industrialmente. A invenção da cromatografia a gás, em 1952, permitiu o isolamento e a elucidação de estruturas de moléculas que ocorrem na natureza apenas na condição de traços, abrindo espaço para a descoberta de milhares de moléculas (PICKENHAGEN, 2017).

IV.2 – Conceitos e Classificação de Aromas e Fragrâncias

As definições apresentadas na Tabela IV.3 estão listadas no Código de Boas Práticas⁴ de duas reconhecidas organizações do setor de aromas e fragrâncias, respectivamente, a *International Organization of the Flavor Industry* (IOFI) e a *International Fragrance Association* (IFRA), que reúnem como associados diversas empresas do setor.

⁴ Tradução do inglês *Code of Practice*.

Tabela IV.3 - Definições relevantes ao setor de aromas e fragrâncias (F&F)

Aroma ^a	“Aromas são produtos adicionados aos produtos alimentícios para conferir, modificar ou intensificar o sabor dos alimentos (com exceção de realçadores de sabor, considerados aditivos alimentares no âmbito do Codex Class Names and International Numbering System para aditivos alimentares – CAC / GL 36-1989). Os aromas não incluem substâncias que conferem sabor exclusivamente doce, ácido ou salgado (por exemplo: açúcar, vinagre e sal). Os aromas podem ser constituídos por substâncias aromatizantes, complexos aromatizantes naturais, aromas de reação, aromas de fumaça, ou pela mistura entre si, e podem conter ingredientes alimentícios não-aromáticos (...). Não se destinam ao consumo como tal na sua forma de apresentação”.
Composições de Aromas ^a	“Composições de aromas são utilizadas atualmente na fabricação de alimentos com a finalidade de proporcionar uma sensação gustativa especial, e muitas vezes compõe-se de até cem ou mais substâncias aromatizantes, algumas das quais por si só são misturas complexas. A adição de outros ingredientes de aromas, tais como: solventes, emulsificantes e antioxidantes é necessária para permitir que o aroma tenha o efeito correto no alimento.”
Fragrância ^b	“Composição elaborada por mistura ingredientes de fragrâncias, representando uma fórmula específica.”
Ingrediente de Fragrância ^b	“Qualquer matéria-prima ou substância utilizada na fabricação de fragrâncias, que tenha a propriedade de conferir ou intensificar o odor, ou modificar as propriedades de uma composição. Os ingredientes de fragrâncias podem ser obtidos por síntese química a partir de matérias-primas sintéticas, fósseis ou naturais, ou por meio de processos físicos a partir de fontes naturais. Esta categoria inclui os produtos químicos aromáticos, óleos essenciais, extratos naturais, produtos de destilação e separação, oleorresinas, etc.”
Qualidade da fragrância ^b	“Conformidade da fragrância com os requisitos olfativos, físicos e químicos, e conformidade de sua produção e controle com as normas básicas de boas práticas de fabricação.
Resíduo ^b	“Qualquer material inevitavelmente resultante de um processo industrial, o qual deve ter disposição adequada.”

Fonte: ^a IOFI, 2010; ^b IFRA, 2006

IV.3 - Mercado de Aromas e Fragrâncias

A indústria de aromas e fragrâncias (F&F) possui diversas peculiaridades quando comparada a outras indústrias, mas também diversas semelhanças. Ao produzir, em larga escala, formulações de aromas e fragrâncias, os produtos gerados por seus processos passam a atender demandas de inúmeros setores, como o de alimentos, bebidas, perfumes, artigos de limpeza, cosméticos, artigos de higiene pessoal, entre outros. São empenhados, para tal, contínuos esforços na descoberta de moléculas de valor comercial para aplicação como ingredientes de aromas ou fragrâncias (SPEZIALI, 2012), sendo este um dos principais potenciais de inovação do setor.

A exemplo, a IFF – *International Flavors and Fragrances, Inc.*, uma das empresas líderes no mercado, adquire aproximadamente 9.000 diferentes matérias-primas de cerca de 2.500 fornecedores. Destas matérias-primas, cerca de metade são produtos naturais de origem vegetal ou animal e a outra metade corresponde a produtos sintéticos ou de origem mineral (UNITED STATES SECURITIES AND EXCHANGE COMMISSION, IFF, 2016).

De acordo com a *Leffingwell & Associates*, empresa de consultoria produtora de relatórios amplamente difundidos sobre as indústrias de aromas e fragrâncias, o mercado deste setor cresceu 7% em US\$, dólares americanos, de 2017 em relação a 2016. O escritório aponta que o segmento mantém vários anos de “crescimento sem brilho”, fazendo referência ao crescimento moderado e constante do setor de aromas e fragrâncias, que possui a marcante característica de ser pouco afetado por cenários de crise econômica. Isto se deve ao fato de que os produtos destas indústrias são majoritariamente vendidos para indústrias de bens de consumo não-duráveis, notadamente menos afetadas negativamente por crises que indústrias de bens de consumo duráveis (CARAMP *et al.*, 2017). Em 2018, o mercado de F&F foi avaliado em US\$ 28,2 bilhões (INDUSTRYARC, 2019).

As maiores empresas produtoras de F&F são, em ordem de fatia de mercado, Givaudan, Firmenich, IFF, Symrise, Mane SA, Frutarom, Takasago, Sensient Flavors, Robertet AS e T. Hasegawa (LEFFINGWELL & ASSOCIATES, 2018). O mercado está em constante transformação por meio de aquisições (OWLER, 2019) e a apresenta um comportamento oligopolista apresentando quando é avaliada a fatia de mercado correspondente às quatro maiores empresas do setor, pois estas dominam cerca de 56% do mercado, em termos de receita anual (LEFFINGWELL & ASSOCIATES, 2018).

Uma série de relações elementares entre o indicador MS e os aspectos de uma única companhia foi listada por Buzzell et al. (1975):

- A elevação do MS gera ligeiro aumento no retorno do investimento, mas a margem de lucro nas vendas aumenta dramaticamente;
- A elevação do MS torna a parcela dos custos com marketing, em relação à receita, menor;
- Líderes de mercado tendem a possuir estratégias mais robustas de competitividade e cobram preços mais altos por produtos de maior qualidade ou reconhecimento;
- O MS é mais relevante ao negócio quando os clientes são fragmentados ao invés de concentrados, pois há diminuição do poder de barganha dos clientes.

É nítida, pela divulgação de seus relatórios anuais corporativos e de seus relatórios anuais de sustentabilidade – ricos em detalhes direcionados aos *stakeholders*, uma preocupação em aprimorar o *marketing*, com especial foco na sustentabilidade do negócio, através de metas ambientais e parcerias (FIRMENICH, 2018; GIVAUDAN, 2018; IFF, 2017; SYMRISE, 2018).

Há uma pressão considerável por parte clientes da indústria de F&F que são, majoritariamente, empresas cujos produtos acabados são destinados ao consumo final e que, portanto, consideram os anseios da sociedade e dos órgãos reguladores, interessados em garantir um consumo que seja seguro à população e ao meio ambiente. Conforme menções de Leffingwell e Leffingwell (2015), a Firmenich evoluiu sua cadeia de suprimentos para produzir óleo de patchouli junto a fazendeiros na Indonésia e na Guatemala através de programas de sustentabilidade. Também, empresas como Symrise, Firmenich, Givaudan e Takasago possuem programas dedicados a valorizar cultivos locais de baunilha melhorando suas práticas uma vez que a baunilha na forma natural não apresenta totalmente as mesmas características dos extratos de alta qualidade (LEFFINGWELL e LEFFINGWELL, 2015). Conclui-se que projetos que agregam valor à cadeia de suprimentos através da produção mais sustentável estão em curso e possuem espaço de crescimento no setor.

Tais indústrias, para manter o setor em crescimento, têm realizado investimentos em mercados emergentes, como Brasil, Rússia, Índia, China, África do Sul e Oriente Médio, tendo em vista o crescimento populacional desses países, e o aumento no consumo de alimentos e

bebidas industrializadas. Flexibilizações nos acordos de investimento estrangeiro através da mudança nas políticas desses países também têm dado incentivo para as maiores empresas desse setor (REPORTBUYER, 2018). Um dos exemplos dessa expansão é a inauguração de uma grande planta de produção de aromas na província de Jiang Su, na China, cuja capacidade anual de produção após fim da construção do projeto será de 25 mil toneladas de compostos de aroma (CHINA DAILY, 2019).

Como ocorre na maioria dos mercados emergentes, em relação às grandes companhias de F&F, cujas matrizes estão localizadas majoritariamente na Europa e nos EUA, o Brasil está em desvantagem tecnológica no beneficiamento de matérias-primas. Como se pode observar na Figura IV.4, o Brasil exporta grandes volumes de óleos essenciais e importa os óleos essenciais beneficiados, que possuem alto valor agregado (SPEZIALI, 2012). No entanto, os produtos componentes de F&F são apenas uma parte da situação de desequilíbrio da balança comercial brasileira. A química fina, em geral, apresenta a mesma problemática.

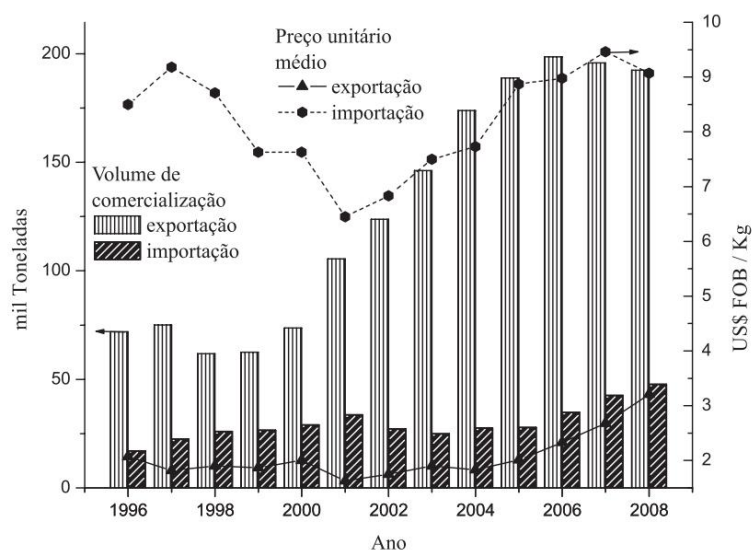


Figura IV.4 – Quantidades, em mil toneladas, e os preços unitários médios para as exportações e importações brasileiras de óleos essenciais e produtos para a indústria de fragrâncias e higiene pessoal. Fonte: SPEZIALI, 2012.

IV. 4 - Pesquisa, Desenvolvimento & Inovação (PD&I)

As empresas do ramo de F&F dedicam de 7% a 8% de sua receita anual em pesquisa e desenvolvimento, o que inclui grandes centros de pesquisa, desenvolvimento e inovação (PD&I) no mundo (GUENTERT, 2007). Apenas a IFF alcançou um aumento de 8,9% nos gastos com PD&I entre 2017 e 2018 (SHAHBANDEH, 2019). O foco das pesquisas produzidas nestes centros recai, tipicamente, na obtenção de novos produtos através da descoberta de novas moléculas, mas também pode englobar outras vertentes, entre elas, novas tecnologias para concentrar óleos ou encapsulamento de aromas e fragrâncias, alterando percepções organolépticas destas moléculas para o consumidor final. No geral, é importante que tais avanços sejam seguros, inovadores e ambientalmente sustentáveis e que sejam implementados rapidamente no mercado.

Curiosamente, os centros de PD&I dessas empresas e também seus centros de controle de qualidade são dotados de sofisticados sistemas de análise instrumental, sendo eles usualmente: cromatografia gasosa (GC), cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), ressonância magnética nuclear (NMR), além de técnicas acopladas, como GC-MS, HPLC-MS, GC-FTIR e, mais recentemente, GC-MS-MS e HPLC-NMR (CHRISVERT e SALVADOR, 2007; RASTOGI, 2000). Devido à complexidade molecular dos extratos de matérias-primas dos quais são extraídas as moléculas de aromas e fragrâncias, além das matérias-primas sintéticas, e dos produtos finais formulados, este é um setor com vasta experiência na separação e análise qualitativa e quantitativa de substâncias em matrizes complexas (GUENTERT, 2007). No passado recente, ocorrências danosas a consumidores finais envolvendo moléculas com potencial alergênico foram responsáveis por prejuízos indenizatórios e multas (CAVALCANTE, 2017; VENTEICHER, 2019), o que incentivou o aprimoramento de tecnologias de qualidade de processo, favorecendo a produção de lotes livres de moléculas alergênicas, tanto por parte dos fabricantes quanto das agências governamentais reguladoras. A empresa Agilent Technologies, Inc. desenvolveu uma metodologia de análise para a detecção de aromas e fragrâncias alergênicas em cosméticos via cromatografia líquida e coluna capilar a fim de auxiliar no atendimento da Diretiva da União Europeia 2003/15/EC, na qual se define que a presença de uma fragrância de um rol de 27 fragrâncias alergênicas em produtos cosméticos requer um alerta específico no rótulo do produto cosmético, ainda que em

concentrações relativamente baixas , como $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ para sabões e $10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ para cremes e perfumes (DAVID e KLEE, 2007).

No que diz respeito à variedade de matérias-primas e produtos lançados, o setor possui um portfólio cada vez mais incrementado. Não apenas pelos processos extrativos ou pela síntese de moléculas olfativas, mas a própria arte da perfumaria precisa antecipar tendências a fim de traduzir a subjetividade dos anseios dos consumidores à linguagem dos odores. Não existe uma forma de determinar, com metodologia matemática, o preciso apreço de cada consumidor individual pelo odor (ou sabor) de um único combinado de mais de 100 ingredientes (HICKS, 2013).

Nesse sentido, a indústria de F&F é altamente dependente de segredos industriais e, ocasionalmente, de patentes para assegurar a competitividade e a exclusividade de seus contratos. Há uma problemática envolvida que limita cada vez mais a proteção oferecida pelas patentes e pelo segredo industrial. A análise do CEO da *Hicks Innovation Consultants LLC*, Stephen Hicks (2013) aponta que, a respeito do segredo industrial no setor de F&F, ocorre de forma proeminente: (i) o aumento da capacidade analítica dos laboratórios industriais; (ii) o ativismo de organizações que pedem a transparência das fórmulas utilizadas em fragrâncias; (iii) um aumento na quantidade de patentes de moléculas olfativas expiradas e (iv) a obtenção, cada vez mais demorada, de uma nova molécula olfativa.

Os laboratórios de controle de qualidade das indústrias de F&F e de seus clientes tem se tornado cada vez mais robustos, dados os avanços tecnológicos nas metodologias e na instrumentação de análise química. Com exceção apenas dos produtos de fragrâncias altamente complexos, uma análise química rigorosa consegue prever com quase exatidão quais fragrâncias e em qual proporção um produto foi formulado, tornando o segredo industrial insuficiente. Também é notável que, apesar da perfumaria fina, o maior volume de produção da indústria de F&F está em aditivos para bens de consumo, cujas fórmulas são consideravelmente mais simples (HICKS, 2013). Um concorrente, através de métodos analíticos, poderia igualmente alcançar uma fragrância cuja diferença seria indistinguível ao consumidor final, podendo encontrar poder de barganha para competir oferecendo a fórmula a preços mais baixos.

Da mesma forma, o ativismo de organizações que pedem uma maior transparência nas fórmulas de fragrâncias ou ainda, ambientes livres de fragrâncias, como a *Breast Cancer Prevention Partners*, o *Canadian Centre for Occupational Health and Safety* e a *Children's Aid Society of Toronto*, revela a necessidade de repensar as formas de perseguir a

competitividade. Esse ativismo é constantemente reforçado por ações judiciais envolvendo produtos com conteúdo alergênico inflamatório, cuja alegação é de que o segredo industrial oculta informações de composição ao consumidor final e favorece a exposição crônica e inconsciente de uma considerável quantidade de espécies químicas, algumas pouco estudadas (STEINEMANN, 2017; SARANTIS et al., 2010; STEINEMANN, 2009).

No período recente, as patentes de matérias-primas têm expirado mais rapidamente que o depósito de novas patentes de matérias-primas. Na prática, não foi descoberta nenhuma fragrância de alta demanda e volume de produção do que o Galaxolide, sintetizado em 1965 pela IFF, ou o Lilial®, sintetizado pela Givaudan. Essa escassez torna cada vez menos impactante a inovação de portfólio do setor, restringindo sua competitividade sob esse aspecto.

Para superar esse cenário, a análise de Hicks (2013) aponta a necessidade de uma “intervenção inovadora”, uma vez que existem ameaças à rentabilidade do negócio. Caso clientes das indústrias de F&F recebam fragrâncias facilmente copiáveis, desprotegidas de patentes relacionadas a tecnologias superiores, em um contexto em que a fórmula precisa estar cada vez mais transparente para o domínio público, eles irão procurar outras formas que não o odor para diferenciar as suas marcas. Isso transformaria as fragrâncias em *commodities* aos olhos das empresas de produtos de consumo. O preço superaria a inovação em relevância e a rentabilidade do setor seria sacrificada.

O setor de F&F deve perseguir, portanto, intervenções que mantenham seu crescimento ou que possam torná-lo ainda mais veloz. Hicks (2013) faz algumas sugestões:

- Reformular a perfumaria com base no melhor funcionamento das tecnologias de “entrega de perfume”, como a encapsulação de amido ou as cápsulas de melamina-formaldeído, sendo necessário evoluir em tecnologia para que sejam formuladas fragrâncias que funcionem melhor nesses sistemas;
- Criar soluções que permitam melhorias na sustentabilidade, como reduções de água e energia empregados. Por exemplo, através da compactação dos produtos pela remoção de água. Neste caso, é particularmente desafiador o fato de que perfumes têm comportamentos distintos a depender de sua concentração, uma vez que compostos que eram estáveis em soluções diluídas podem se tornar instáveis em conjunto com outros compostos em matrizes concentradas;
- Inovar visando o custo, pois existem fragrâncias cujo valor é muito baixo e que possuem qualidades olfativas limitadas que podem ser exploradas para gerar formas de alcançar

melhores resultados olfativos, como a fabricação biotecnológica e outras inovações de processo. Isto atrairia consumidores de menor poder aquisitivo a adquirir produtos mais baratos e com melhor qualidade sensorial.

O que Hicks (2013) se refere como “sistemas de entrega de perfume”, ou PDS, são tecnologias relacionadas às alterações das propriedades sensoriais que são entregues ao consumidor final. Estas demonstram íntima relação com o processo de seleção de um consumidor por um determinado produto uma vez que este consumidor leve em consideração o odor do produto, o que frequentemente ocorre.

A patente de Dykstra (2007) descreve os chamados “três momentos da verdade”, determinantes para o consumidor final:

- O momento da compra;
- O momento do início da utilização;
- O momento que começa imediatamente após a utilização.

Pesquisas são feitas para garantir que novos PDS sejam mais eficientes e abrangentes para que funcionem com o maior número possível de moléculas olfativas. São extremamente importantes para limitar a degradação do produto durante o processamento e o armazenamento, em especial, por causa das substâncias mais voláteis da composição, mais sensíveis a temperaturas próximas à ambiente. A oxidação das substâncias também resulta em alteração das percepções de odor e/ou sabor, modificando a percepção originalmente pretendida. Por último, controlar a taxa de liberação das substâncias ativas tal que sejam preservadas durante o processamento e o armazenamento, mas não deixem de ser liberadas ao paladar ou ao olfato do consumidor final nas condições típicas de uso (CHANEY e UNGUREANU, 2017).

Entre os PDS para fragrâncias, que estão surgindo na última década, podemos citar as tecnologias usando silicone para aprisionamento ou encapsulação (NEWTON et al., 2009), o uso de líquidos iônicos para liberação de fragrâncias (GUNARATNE et al., 2015) e a microencapsulação (TEKIN et al., 2013).

Paralelamente, para aromas, também existem os sistemas de entrega de aroma, ou FDS, que empregam as mesmas funções. Têm surgindo na última década opções como o uso de cadeias peptídicas associadas a aromas (DIDZBALIS e MUNAFO, 2014) encapsulamento de aromas em zeólitas para tabaco (HUFNAGEL et al., 2014) e o encapsulamento de aromas não-aquosos em sementes (CHANEY e UNGUREANU, 2017).

IV.5 - Geração de Resíduos na Indústria de Aromas e Fragrâncias

Raramente a indústria do setor é associada à ocorrência de poluentes na natureza. Os resíduos de aromas e fragrâncias estão mais diretamente associados à utilização de bens de consumo contendo essas substâncias, como alimentos, bebidas, perfumes, cosméticos, medicamentos, entre outros itens de uso comum. No entanto, a indústria de F&F é também uma importante fonte geradora de resíduos.

Nos processos produtivos de F&F são gerados resíduos destinados à incineração, como sobras de produção, matérias-primas não utilizadas no processo, lodo contaminado e fase oleosa do tanque de separação água e óleo do tratamento de efluentes, entre outros materiais cujo tratamento por incineração é possível, com ou sem aproveitamento energético (FIRMENICH, 2018; GIVAUDAN, 2018; IFF, 2017; SYMRISE, 2018).

Também, devido à extensa utilização de água nas plantas industriais, seja para lavagem de tanques, equipamentos e utensílios, lavagem de chão e mobiliário, águas de chuva contaminadas e águas contidas à volta de silos e outros reservatórios, é gerado um efluente com variadas concentrações de compostos de aromas e fragrâncias, cujo tratamento precisa ser eficaz o bastante para enquadrá-lo nos parâmetros estabelecidos pelas legislações vigentes antes de sua ejeção a um corpo hídrico receptor, seja este um rio ou uma rede pública de esgotos. De fato, a maior fonte de lançamento de aromas e fragrâncias no meio ambiente é o efluente doméstico ou industrial (SIMONICH, 2005).

Tanto os resíduos incineráveis quanto os efluentes gerados nessas plantas industriais se enquadram na definição de resíduos sólidos da norma ABNT NBR 10.004:2004.

“Resíduos nos estados sólido e semissólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível” (ABNT NBR 10.004:2004).

Isto é, de acordo com a norma, podemos considerar os resíduos de aromas e fragrâncias como resíduos sólidos, uma vez que não podem ser lançados na rede pública de esgotos ou corpos de água sem o devido tratamento.

Pelo menos as quatro maiores empresas do setor de F&F objetivam, em seus relatórios anuais, a redução no volume de resíduos perigosos. A Givaudan e a IFF foram as empresas, dentre as quatro maiores do setor de F&F, que superaram antecipadamente suas metas para 2020, de redução em resíduos perigosos, apontando para a suposição de que melhores indicadores de sustentabilidade têm alguma participação na competitividade desse setor.

Não obstante, clientes de grande porte como a Natura e o Grupo Boticário estabelecem auditorias com seus fornecedores, priorizando compras e contratações sustentáveis (GRUPO BOTICÁRIO, 2015; NATURA, 2019). De fato, a Natura foi reconhecida como a 15ª empresa mais sustentável do mundo no anúncio do Ranking Global 100, da Corporate Knights que aconteceu no Fórum Mundial Econômico, em Davos, na Suíça (STRAUSS, 2019). Tendo em vista que estas ações refletem em produtos de maior valor agregado e de valorização da marca em toda a cadeia produtiva, é fundamental que os fornecedores deste setor tenham preocupação em desenvolver a sustentabilidade de seus sistemas de produção.

Nos relatórios de sustentabilidade das empresas de F&F é também possível identificar as quantidades de resíduo incinerado. A incineração de resíduos sólidos perigosos é prática comum na indústria e, no Brasil, suas especificações técnicas são definidas pela norma ABNT NBR 11175:1990. A norma estabelece que “um resíduo só pode ser incinerado após prévia análise pelo operador/proprietário” e que sua caracterização deve incluir:

- a) componentes do resíduo nos termos da listagem nº 4 da NBR 10004;
- b) PCI (poder calorífico inferior), cinzas, umidade, composição elementar (carbono, hidrogênio, enxofre, halogênios e nitrogênio). Para resíduos líquidos, além dos anteriores, sólidos em suspensão e viscosidade em função da temperatura.

Nem todo resíduo, portanto, é elegível para a incineração. E, quando elegível, pode ou não ser feito aproveitamento de energia. A incineração possui vantagens e desvantagens com relação a outras formas de destinação. É possível identificar como vantagens da incineração: a redução do volume, a detoxificação e, ocasionalmente, recuperação de energia. Como desvantagens, emissões para a atmosfera, efluentes líquidos de equipamentos de controle de poluição e geração de cinzas (MUCCIACITO, 2014).

Tendo em vista que a incineração é um processo indicado para resíduos que não podem ser reciclados, reutilizados ou dispostos em aterros sanitários, os resíduos de fragrâncias – quando na forma de resíduo não-aquoso concentrado – pode ser um candidato à incineração (FONSECA, 2009; ZHANG, 2013). De fato, a julgar pelos relatórios de sustentabilidade das quatro maiores empresas de F&F, a incineração permanece sendo o método mais empregado para destinação deste resíduo.

Para exemplificar a geração de resíduos de uma planta industrial produtora de fragrâncias, foi desenvolvida a ilustração da Figura IV.5, com destaque à incineração de uma parte dos resíduos gerados, composta pela matéria-prima reprovada, produto acabado reprovado, resíduos do controle de qualidade, resíduo do separador água/óleo e lodo contaminado da estação de tratamento.

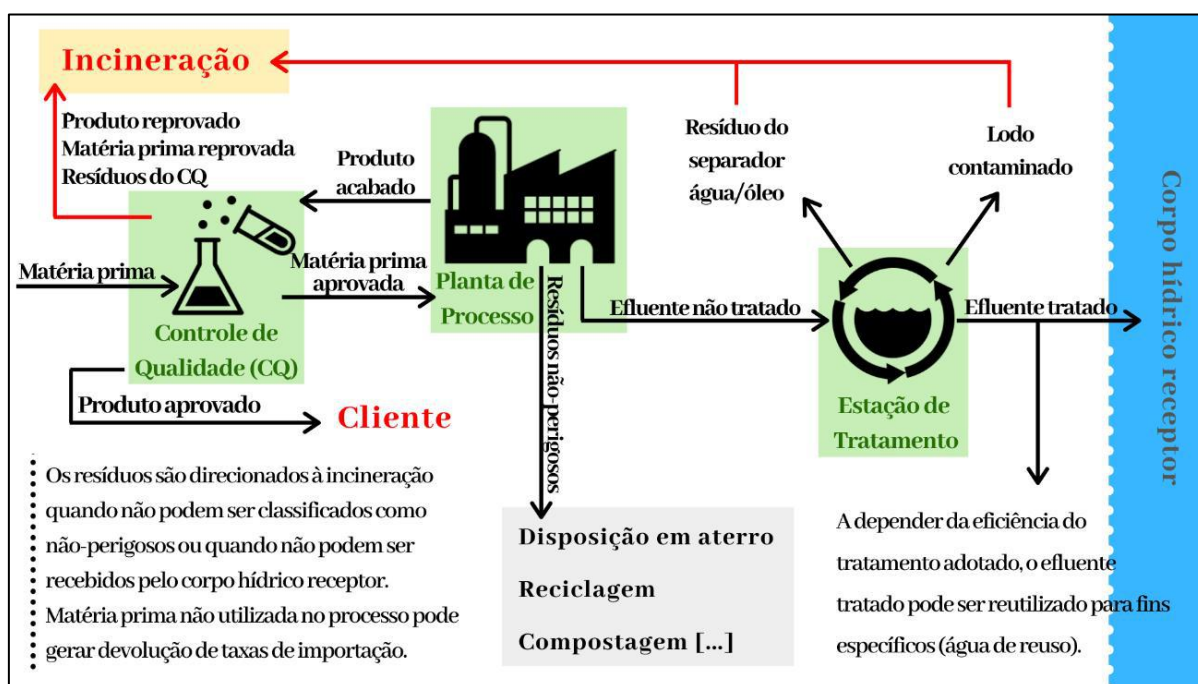


Figura IV.5 – Geração dos principais resíduos em uma planta produtora de fragrâncias, exemplo no setor de F&F. Fonte: Elaboração própria.

Efluentes, no entanto, passam por uma planta de tratamento de várias etapas, cada uma com processos físico-químicos específicos a fim de adequá-los a uma série de parâmetros estabelecidos pelos órgãos reguladores para seu reuso ou disposição em corpos hídricos e redes públicas de esgoto. Ainda que esse objetivo possa ser alcançado pelos sistemas que são

comumente empregados pelas indústrias, são observadas pequenas concentrações de moléculas de aromas e fragrâncias que persistem no efluente final (SIMONICH, 2005). Na indústria farmacêutica, podem ser encontrados fármacos. Na indústria pecuária, hormônios e antibióticos (SALIMI et al., 2017). De fato, têm sido cada vez mais estudado o impacto dessas moléculas que não são completamente eliminadas em processos convencionais de tratamento de água.

No caso da contaminação de corpos hídricos, estas moléculas têm sido classificadas como micropoluentes orgânicos (HLAVINEK e KUBIK, 2008) ou ainda, contaminantes de preocupação emergente (CEC) (OBERG e LEOPOLD, 2019), classificações que também incluem produtos farmacêuticos, hormônios esteroides, disruptores endócrinos, pesticidas, conservantes, surfactantes, solventes, entre outras classes de substâncias (HLAVINEK e KUBIK, 2008). Chama a atenção, dentre o rol de moléculas de fragrâncias, as classificadas como almíscares policíclicos e nitro-almíscares, menos suscetíveis à degradação e mais tóxica a microrganismos que os almíscares macrocíclicos (ZHANG et al., 2013). Entre os almíscares policíclicos, o Tonalide, 7-acetil-1,1,3,4,4,6-hexametiltetrahidronaftaleno (AHTN) (ZHANG et al., 2013 apud ARTOLA-GARICANO et al., 2003) e o Galaxolide, 7-acetil-1,1,3,4,4,6-hexahidro-4,6,6,7,8,8-hexametilciclopenta(g)-2-benzopirano (HHCB) (ZHANG et al., 2013 apud SANTIAGO-MORALES et al., 2012) são os mais encontrados em efluentes, com concentrações que variam entre 1 a 25 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Essas variações têm relação com a degradabilidade apresentada pelo tratamento primário de remoção.

Apesar do impacto na saúde de seres humanos, é notável que a falta de regulação e determinação de níveis máximos em corpos hídricos e no solo dificulta o mapeamento das fontes de micropoluentes e permanece sendo um desafio (ZHANG et al., 2013).

IV.6 - Alternativas de Tratamento para Efluentes Industriais

Diversas agências e órgãos governamentais se empenham em formular diretrizes ou catalogar alternativas de tratamento para efluentes industriais com o objetivo de eliminar os CECs. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) produziu um banco de dados que contém mais de 65 contaminantes⁵ regulados e não-regulados *chamado The Drinking Water Treatability Database (TDB)*, disponível publicamente no endereço eletrônico <https://iaspub.epa.gov/tdb/pages/general/home.do>. É possível pesquisar a substância que se deseja remover de um determinado efluente. Um exemplo é o glifosato, herbicida de grande uso, que pode ser removido – segundo o TDB – pela adsorção por carvão ativado em grãos, sendo esta a tecnologia mais eficaz até a última atualização do banco de dados. Infelizmente, aromas e fragrâncias ainda não fazem parte desse banco de dados.

Os aromas e fragrâncias têm uma abrangente faixa de propriedades físico-químicas e, por isso, diferentes níveis de biodegradabilidade e possibilidades diversas de tratamento. Simonich (2005) apontou como mecanismos de remoção de fragrâncias em plantas de tratamento de efluentes a biodegradação por lodo ativado, a sorção e a volatilização. Esses mecanismos, no entanto, já estão presentes nas plantas de tratamento convencionais e não são suficientes para a eliminação completa de alguns compostos, dentre os quais, a remoção de AHTN e HHCB, interessantes marcadores para avaliar a eficiência de mecanismos de eliminação de fragrâncias de efluentes, continua sendo insuficiente.

Como os almíscares sintéticos são uma classe de fragrâncias de difícil eliminação em efluentes, Li et al. (2018) compilou informações acerca da eliminação desta classe de substâncias, cuja biodegradação é considerada difícil, comparando dados para os tratamentos de biodegradação por lodo e por reator de membrana, degradação fotoquímica e degradação oxidativa por ozônio. A biodegradação por lodo que degradou 60% do AHTN e HHCB contra a degradação de 36% por via biorreator de membrana. Foi verificado que a degradação fotoquímica por luz natural é possível, mas sazonal ao longo do ano, com a meia vida de degradação direta variando de 1 a 1,5 hora no verão a 6 a 10 horas no inverno, tendo uma parcela dos produtos derivados da degradação apresentado forte toxicidade. A degradação por ação oxidativa do ozônio indicou 99% de eficiência na remoção de HHCB à dose de 1

⁵ O portal do banco de dados TDB afirma que irá expandir para mais de 200 contaminantes o seu catálogo (EPA, 2019).

miligrama de O_3 por miligrama de composto. Para compostos como fantolide, traseolide e AHTN, a remoção variou entre 60 e 70%. Outros compostos, como o xileno almíscar e a acetona almíscar não podem ser degradados por essa via (LI et al., 2018).

Para a remoção de diversos CECs, Salimi et al. (2017) revisa os chamados Processos de Oxidação Avançados (AOP), extraíndo da literatura informações sobre AOPs envolvendo ozônio, o processo Fenton, AOPs envolvendo ultrassom e AOPs envolvendo fotocatalise heterogênea. As desvantagens do emprego do ozônio são o alto custo operacional (funcionários, equipamento e energia), o longo tempo envolvido, a baixa remoção de COT e a geração de produtos de transformação que podem ser mais tóxicos do que os produtos originalmente a ser removidos. Associações de ozônio com óxido de grafeno têm aumentado o poder de degradação, pois eleva a concentração dos radicais oxidantes (SALIMI et al., 2017).

O processo Fenton envolve a geração de radical $\cdot OH$ através da transferência de elétrons entre o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e o catalisador Fe^{2+} dissolvido em meio ácido. Esse AOP pode ser associado a outros mecanismos, tendo como exemplos o processo UV-Fenton, o (MW)-Mn-Fenton que envolve o uso do cátion Mn^{2+} além do Fe^{2+} e a ação de micro-ondas, oxidação anódica, eletro-Fenton, entre outras possibilidades. Esses processos têm como vantagens a simplicidade, a rapidez e a alta eficiência (SALIMI et al., 2017).

Os processos envolvendo ultrassom de alta frequência podem, como no caso de tratamento de efluente contendo oxacilina, um antibiótico β -lactâmico, dissociar a molécula alvo transformando-a em compostos que respondem melhor aos processos biológicos convencionais. Processos que somam o efeito do ultrassom com outros mecanismos incluem seu uso juntamente com o processo Fenton, com íons persulfato, com peróxido de hidrogênio, além de combinações ainda mais complexas como H_2O_2 /UV/ Fe /ultrassom. O ultrassom age por dois mecanismos: decomposição térmica (pirólise) e reação com o radical $\cdot OH$ (SALIMI et al., 2017).

É também relatado o uso da fotocatalise heterogênea baseada em semicondutores como nanocompósitos de dióxido de titânio (TiO_2), agente de baixo custo, sem toxicidade e que não está sujeito à fotocorrosão. Um dos maiores desafios é a sedimentação dos nanocompósitos de TiO_2 , nos equipamentos de tratamento de água, que podem prejudicar a separação. Além do dióxido de titânio, também pode ser usado o óxido de zinco (ZnO) ou combinações de semicondutores, como o WO_3/TiO_2 . Em 2016, foi estudado um novo fotocatalisador, as nanofolhas de $Bi_{12}O_{15}Cl_6$ para remoção de Bisfenol A (SALIMI et al., 2017).

Ainda existem muitas variedades de sistemas de tratamento a adotar. No entanto, é necessário que mais estudos sejam feitos, inclusive para que especificamente as moléculas ejetadas nos corpos hídricos a partir de efluentes domésticos e de indústrias de F&F sejam eliminadas uma vez comprovado o risco à saúde que promovem.

IV.7 – Mercado de F&F e uma Particularidade: o Segredo Industrial

Qual o sabor desses produtos de imitação? Um vendedor de refrigerante disse a um inspetor do Conselho de Saúde de Massachusetts que investigava o uso de sabores de imitação na década de 1870 que "os clientes não conseguem distinguir os sabores artificiais dos verdadeiros sabores de frutas". Um fabricante de extratos de Nova York foi mais longe, insistindo para o inspetor que, quando "fabricados adequadamente", os xaropes de frutas de imitação costumam ser "preferidos à fruta pura pelos clientes", em parte porque podem ser oferecidos em muitos outros sabores. Outros discordam. "Nenhuma habilidade química pode imitar os sabores finos de muitas frutas", escreveu Charles Sulz em 1888, em um manual para fabricantes de refrigerantes e bebidas, que incluía fórmulas para imitar aromas. "Com muito poucas exceções, esses xaropes artificiais são, na melhor das hipóteses, falsificações muito ruins ... No entanto, onde é necessário um produto barato, as essências artificiais de frutas respondem." (BERENSTEIN, 2015)

Um marco para a preocupação pública acerca da segurança alimentar deste período, tornada uma questão de alta relevância política, foi o Ato do Alimento e da Droga Puros⁶, sancionado em 1906 nos EUA, uma lei federal que obrigava a fiscalização e a rotulagem dos produtos. A mesma lei caracterizou de maneira segregada o sabor "natural" do "artificial", tal que produtos que contivessem flavorizantes sintéticos deveriam incluir em seus rótulos o termo *imitation* (em português, imitação) ou *compound* (em português, composto). A lei, ao contrário de diminuir a procura por alimentos artificialmente aromatizados, teve segundo Alois von Isakovics, químico e fundador da Synfleur, o efeito de aumentar as vendas de seus produtos. No caso do aroma de baunilha, a propaganda do produto Vanillodeur, lia-se em sua propaganda "o único material existente que replicará inteiramente a fragrância da mais fina fava de

⁶ Em inglês, *Pure Food and Drug Act*.

baunilha”. O fundador considerava que o aroma do produto era algo “melhor que as favas de baunilha, sendo mais intenso devido à ausência absoluta de impurezas e matéria resinosa” (BERENSTEIN, 2015).

Segundo Berenstein (2015), o século XXI registra um aumento das ansiedades referentes à prática alimentar humana, com a busca crescente de alimentos que sejam bons tanto para si, quanto para o meio-ambiente e que sejam acessíveis, práticos, saborosos, além de verdadeiramente puros e virtuosos. Com essa ideia no imaginário popular, é possível citar o exemplo da General Mills, que anunciou a remoção de todos os corantes e aromas artificiais de seus cereais até 2017.

O conceito de aroma artificial ou natural sofreram modificações com o tempo. Em 2019, o FDA definiu o termo “aroma artificial” ou “aromatizante artificial” como sendo: “qualquer substância, cuja função é dar sabor, que não seja derivada de uma especiaria, fruta ou suco de fruta, vegetal ou suco de vegetal, levedura comestível, erva, casca, broto, raiz, folha ou material de planta similar, carne, peixe, aves, ovos, laticínios, ou produtos de fermentação [...]” e definiu o conceito de “aroma natural” ou “aromatizante natural” como sendo: “o óleo essencial, oleorresina, essência ou extrato, hidrolisado proteico, destilado, ou qualquer produto da torra, aquecimento ou enzimólise, que contenha constituintes aromatizantes derivados de especiaria, fruta ou suco de fruta, vegetal ou suco de vegetal, levedura comestível, erva, casca, broto, raiz, folha ou material de planta similar, carne, peixe, aves, ovos, laticínios, ou produtos de fermentação, cuja função significativa no alimento é oferecer sabor e não valor nutricional” (FDA, 2019).

No Brasil, a RDC nº 2, de 15 de janeiro de 2007, dispõe de um anexo denominado “Regulamento Técnico sobre Aditivos Aromatizantes” que divide os aromas em “aromatizantes naturais” e “aromatizantes sintéticos”, com a menção a outras categorias ou subcategorias como “mistura de aromatizantes”, “aromatizantes de reação/transformação”, entre outras. Esta resolução define “aromatizantes naturais” como sendo: “os obtidos exclusivamente por métodos físicos, microbiológicos ou enzimáticos, a partir de matérias-primas aromatizantes naturais. Entende-se por matérias primas aromatizantes naturais, os produtos de origem animal ou vegetal aceitáveis para consumo humano, que contenham substâncias odoríferas e/ou sápidas, seja em seu estado natural ou após um tratamento adequado, como: torrefação, cocção, fermentação, enriquecimento, tratamento enzimático ou outros” e aromatizantes sintéticos como sendo “compostos quimicamente definidos por processos químicos” (ANVISA, BRASIL, RDC nº 2, de 15 de janeiro de 2007).

Para suprimir a ideia de que a industrialização descaracteriza a origem natural e oferece risco adicional à saúde humana (AGUIRRE et al., 2019), são descritas pela IOFI (Organização Internacional da Indústria de Aromas) uma série de recomendações direcionadas às empresas que fabricam aromas (IOFI, 2012).

O Código de Prática da IOFI (2012) possui um capítulo dedicado a essas políticas de segredo industrial. O capítulo seis intitulado “Aromas e Propriedade Intelectual” inicia com a afirmação de que “o respeito à integridade e posse da propriedade intelectual, especialmente da fórmula, é um compromisso chave da indústria de aromas em geral, e aos membros da IOFI, em particular”. Conforme o próprio código ressalta, não somente as companhias do setor se preocupam em ocultar as fórmulas de terceiros, mas também internamente, uma vez que apenas um número muito limitado de funcionários tem acesso às formulações.

Também, a IOFI recomenda a seus membros uma série de medidas de contestação de possíveis exigências legais de divulgação de fórmulas de aromas, entre elas, discriminar fórmulas com os termos “natural” ou “sintético”; providenciar um argumento para a não-divulgação baseado em uma análise de segurança confiável da fórmula; firmar acordos de não-divulgação com as partes interessadas; explorar opções de divulgação parcial; providenciar certificados de composição; identificar a família ou classe dos compostos químicos ao invés de fornecer divulgação total, ou usar o termo “não contém” para cumprir com as solicitações de divulgação.

Ao estudar a compreensão do termo “alimentos ultra processados” por consumidores jovens argentinos e equatorianos, Aguirre et al. (2019) observou que existem várias dimensões da percepção sobre este tipo de alimento. Em especial, foram identificadas três grandes dimensões: “processamento”, “presença de ingredientes” e “o quão saudável”. Dentro da dimensão “presença de ingredientes”, foram relatados como relativos aos “alimentos ultra processados”:

- “Contém aditivos (conservantes, corantes)/produtos químicos”;
- “Contém muitos ingredientes”;
- “Contém ingredientes artificiais”.

Uma das respostas apuradas por Aguirre et al. (2019) à pergunta “o que são alimentos ultra processados?” e que recebeu menção em seu artigo foi: “produtos de longo tempo de prateleira feitos com conservantes, grande número de ingredientes, especialmente aqueles que afetam o sabor e a cor” e é esta a percepção popular que intercepta o universo das indústrias de F&F e sua preocupação com a manutenção do segredo industrial e simultaneamente a busca pela dissociação da adição de um complexo molecular de aromas à ideia de que tais adições podem pôr em risco a saúde dos consumidores finais.

Não apenas os aromas adicionados aos alimentos, como também as fragrâncias tem sido alvo de estudos que avaliam os efeitos de sua inalação. Estudos de revisão como o de Wolkoff e Nielsen (2017) apontam como improvável que ao menos as quatro fragrâncias mais usadas (α -pineno, limoneno, linalol e eugenol) possam causar irritação das vias aéreas e dos olhos devido às baixas concentrações encontradas na literatura em avaliações de ambientes internos. Em relação aos produtos de limpeza, o estudo sugere avaliar os efeitos de outras substâncias voláteis presentes nos produtos e à ressuspensão de partículas inerentes à limpeza, com especial atenção à exposição prolongada dos profissionais de limpeza. Em contrapartida, estudos como o de Steinemann (2015) que foca na presença de compostos orgânicos voláteis carcinogênicos não discriminados em rótulos e/ou fichas de segurança de produtos adicionados de fragrâncias e estudos como o de Patel (2017) que aponta substâncias odoríferas sintéticas como tendo o potencial de causar ginecomastia, problemas neurológicos, dermatite, asma, câncer de mama, síndrome do ovário policístico e transtornos reprodutivos e teratogênicos, trazem controvérsias à segurança da exposição humana às fragrâncias. É importante notar, no entanto, que o estudo de Patel (2017) se limita a identificar e alarmar sobre os efeitos das substâncias presentes nas fragrâncias sem discutir o grau de exposição à cada substância mencionada.

Em um dos raros movimentos na contramão dessa política, foi lançada em 2019 a marca de perfumaria fina Henry Rose, pela atriz norte-americana Michelle Pfeiffer. A marca alega oferecer perfumes com fórmulas “100% transparentes”, imediatamente após a própria atriz revelar à imprensa ter abandonado o uso de perfumes nos últimos 10 anos devido a potenciais riscos à saúde. A criação destas fragrâncias foi um projeto acolhido pela International Flavors and Fragrances, Inc. (IFF) que, devido às restrições de toxicidade impostas pela atriz, reduziu sua paleta de ingredientes de cerca de 3 mil ingredientes para 300 (FORBES, 2019). Cada ingrediente de cada fragrância da marca é discriminado em uma tabela contendo “ingrediente”, “nome comum”, “função na fórmula” e “tipo” no *site* oficial da marca. Apenas foram autorizados para a composição ingredientes aprovados pela ONG Environmental Working

Group, conferindo a estas fragrâncias o certificado de ouro *Cradle to Cradle* (HENRY ROSE, 2019).

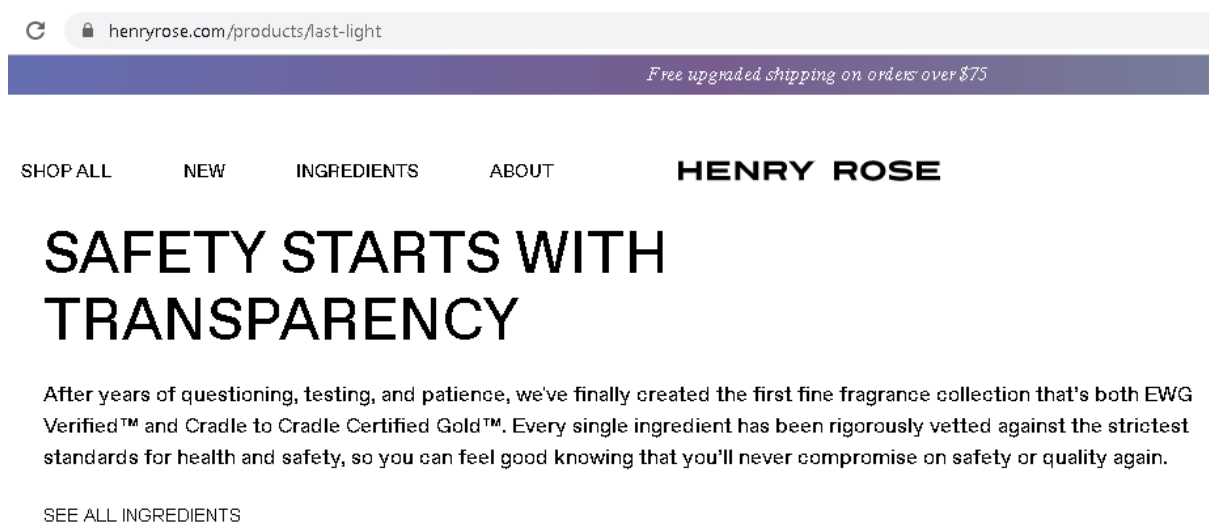


Figura IV.6 – Um dos *slogans* da recente marca de perfumes Henry Rose é “A segurança começa com a transparência”⁷. Fonte: *site* oficial (2019).

Apesar das iniciativas, Van der Schaft (2007) ressalta que, neste setor, a produção sustentável é escolhida quando é mais rentável ou tão rentável quanto outras alternativas de produção, o que oferece um razoável argumento para compreender o motivo pelo qual a divulgação da composição é uma iniciativa mais comum ao departamento de perfumaria fina, que é mais sensível a novas tendências. O autor comenta que, por exemplo, “se a terebintina é facilmente disponível em um país com recursos petroquímicos limitados, então o β -pineno de fonte renovável é mais rentável que o β -pineno sintético”. Ainda, o fator econômico segue prioritário no norteammento das ações sustentáveis.

⁷ Tradução do texto na imagem: “A segurança começa com a transparência”. Abaixo, “Após anos de questionamento, testes e paciência, finalmente criamos a primeira coletânea de fragrâncias finas que é, ao mesmo tempo, verificada pela EWG e que possui a certificação Cradle to Cradle Certified Gold. Cada ingrediente foi rigorosamente examinado através dos mais estritos padrões de saúde e segurança para que você possa se sentir bem em saber que jamais comprometerá a qualidade e sua segurança outra vez”.

Capítulo V – Metodologia

V.1 – Metodologia Teórica

Para melhor compreender o estado da arte das tecnologias em desenvolvimento para tratamento de rejeitos do setor de F&F, foi realizado um mapeamento de artigos científicos que abordassem os rejeitos industriais em suas diversas fontes, formas de remoção e destinação possíveis. Este mapeamento foi realizado na base de dados *Scopus*. Nesse contexto, foram escolhidas as palavras-chave: “*waste*”, “*degradation*”, “*characterization*”, “*disposal*”, “*incineration*”, entre outras relacionadas ao tema, conjuntamente com palavras-chave que descrevem o setor, “*flavors*” ou “*fragrances*”. É importante notar que esta base pesquisa também as palavras similares. Por exemplo, foi constatado que, ao pesquisar “*flavors*”, a base é eficiente em incluir também a variante “*flavours*”, do inglês britânico.

Foram incluídas na Tabela V.1 as estratégias de pesquisa adotadas, além do quantitativo de artigos científicos obtidos. Destes, foram selecionados todos os que se relacionavam com rejeitos do setor de F&F e correspondiam a um destes assuntos :

- Tratamento de rejeito industrial;
- Remediação de externalidades;
- Mapeamento de externalidades;
- Estudos de biodegradabilidade;
- Métodos analíticos para detecção de moléculas provindas de rejeitos;
- Avaliação de riscos;
- Artigos de revisão.

Os resumos dos 391 artigos encontrados foram minuciosamente analisados e, destes, selecionados apenas os que correspondiam aos assuntos de interesse acima listados. Foram extraídos dos artigos selecionados informações como dados de autores, títulos dos artigos, periódico no qual foi publicado, ano de publicação, país da instituição do primeiro autor e a existência de algum conflito de interesse. Para afirmar a existência de conflito de interesse, foi

verificado se algum dos autores do artigo é funcionário de empresa fornecedora de F&F ou empresa que utiliza F&F em seus produtos.

Tabela V.1 - Estratégia de mapeamento utilizada na base *Scopus*.

No.	Palavras-chave	Total de documentos	Documentos selecionados
1	TITLE-ABS-KEY (Fragrances) AND TITLE-ABS-KEY (Waste) AND TITLE-ABS-KEY (Disposal)	151	12
2	TITLE-ABS-KEY (Fragrances) AND TITLE-ABS-KEY (Flavors) AND TITLE-ABS-KEY (Waste)	45	7
3	TITLE-ABS-KEY (Fragrances) AND TITLE-ABS-KEY (Bioremediation)	41	5
4	TITLE-ABS-KEY (Fragrances) AND TITLE-ABS-KEY (Waste) AND TITLE-ABS-KEY (Dewatering)	12	3
5	TITLE-ABS-KEY (Fragrances) AND TITLE-ABS-KEY (Flavors) AND TITLE-ABS-KEY (Degradation)	75	1
6	TITLE-ABS-KEY (Fragrances) AND TITLE-ABS-KEY (Waste) AND TITLE-ABS-KEY (Characterization)	22	1
7	TITLE-ABS-KEY (Fragrances) AND TITLE-ABS-KEY (Flavors) AND TITLE-ABS-KEY (Wastewater)	5	1
8	TITLE-ABS-KEY (Fragrances) AND TITLE-ABS-KEY (Flavors) AND TITLE-ABS-KEY (Contamination)	13	0
9	TITLE-ABS-KEY (Fragrances) AND TITLE-ABS-KEY (Waste) AND TITLE-ABS-KEY (Thermal) AND TITLE-ABS-KEY (Analysis)	9	0
10	TITLE-ABS-KEY (Fragrances) AND TITLE-ABS-KEY (Flavors) AND TITLE-ABS-KEY (Disposal)	8	0
11	TITLE-ABS-KEY (Fragrances) AND TITLE-ABS-KEY (Incineration)	7	0
12	TITLE-ABS-KEY (Fragrances) AND TITLE-ABS-KEY (Flavors) AND TITLE-ABS-KEY (Waste) AND TITLE-ABS-KEY (Removal)	3	0
Total		391	30

Fonte: Elaboração própria.

Para a análise mercadológica, foram consultadas informações consolidadas na literatura sobre o comportamento de setores produtivos e outros mercados em geral. Além disso, para extrair dados a respeito do setor de F&F, foram obtidas informações da Leffingwell & Associates, empresa de consultoria que produz relatórios e rankings anuais das 10 maiores empresas de F&F, como receita anual, país sede da empresa, crescimento médio do setor, entre outras, e foram consultados também os próprios relatórios anuais emitidos pelas empresas do setor para seus investidores e restante do público interessado.

Mesmo com a disponibilidade da maior parte dos dados, fez-se necessária a manipulação desses dados e a geração de gráficos e indicadores para melhor visualização do comportamento do mercado nos últimos anos, como o percentual de Market Share (MS) e a evolução do MS no setor por empresa em percentual, além do MS (%) por país e uma breve análise focada apenas nas quatro maiores empresas do setor, visando comprovação e análise das tendências.

V.2 – Metodologia Experimental – Estudo de Caso

Uma amostra de efluente foi coletada em abril de 2019 em uma planta industrial de manufatura de aromas doces, em uma indústria localizada no município de Jandira, em São Paulo. A indústria é uma multinacional que manipula cerca de 600 matérias-primas em sua fábrica de aromas sediada no Brasil, segundo relatos da própria empresa. A água que gera o efluente é utilizada na lavagem de tanques e equipamentos que entram em contato direto com as matérias-primas e os produtos acabados, sendo escoada para caixas de contenção cujo esvaziamento ocorre periodicamente. Para tratar o resíduo, uma empresa terceirizada é contratada e a destinação final é designada como “tratamento de efluente”⁸.

O resíduo foi acondicionado com o auxílio de uma bombona plástica de 20 litros entre dois e dez centímetros da superfície da caixa de contenção, a fim de conter a parte aquosa e quaisquer partes oleosas e menos densas que pudessem estar também contidas. No ponto de coleta, é possível notar o forte odor presente no resíduo, cuja cor era amarelada e o aspecto era de um líquido ralo com alguns sedimentos e gotículas de óleo.

V.2.1 – Amostra

A amostra de resíduo foi acondicionada e transportada até a cidade do Rio de Janeiro para o Laboratório de Análise Térmica Prof. Ivo Giolito, localizado nas dependências da Escola de Química - UFRJ, no qual foi submetido à caracterização por uma análise térmica.

⁸ Segundo documentos apresentados, a empresa contratada “certifica que os resíduos recebidos [...] foram armazenados, acondicionados e destinados, conforme tecnologia descrita, em acordo com as normas e regulamentos exigidos pela CETESB”. A cada retirada é emitido um Manifesto de Transporte Rodoviário (MTR) contendo todas as informações requeridas pela legislação local a respeito do gerador, do transportador e do destinatário do resíduo. Neste, o resíduo é caracterizado como “efluentes líquidos com sólidos em suspensão provenientes de limpeza de equipamentos”.



Figura V.1 – Amostra de efluente industrial (à esquerda) e amostra após destilação fracionada (à direita). Fonte: Própria.

V.2.2 – Destilação Fracionada

Foi feita uma destilação fracionada utilizando 200 mL da amostra de efluente previamente homogeneizada, com uma temperatura de banho de 102 ± 1 °C e uma temperatura medida de vapor de 95 ± 2 °C. Foi medido o pH do efluente e do destilado com o auxílio de um pHmetro Metrohm 827 pH Lab e um eletrodo combinado Metrohm Primatrode com sensor de temperatura, modelo 6.0228.010. Ao final do experimento, foi medido o volume de destilado e medida a massa específica antes e depois da destilação.

O aparato para destilação foi composto de chapa de aquecimento, banho de óleo, balão de fundo redondo, coluna de Vigreux, condensador de Liebig, cabeça de destilação, termômetros de mercúrio, unha de destilação e Erlenmeyer para coleta de destilado, conforme esquematizado na Figura V.2.



Figura V.2 – Aparato para a destilação fracionada do efluente. Fonte: Própria.

V.2.3 – Análise Térmica (Termogravimetria/Termogravimetria Derivativa e Análise Térmica Diferencial)

A amostra foi caracterizada no equipamento SDT Q600, da marca TA Instruments, na faixa de temperatura de 25 a 1000°C, com cerca de 8 mg de amostra, em atmosfera de nitrogênio e razão de aquecimento de 10°C·min⁻¹.

Capítulo VI – Resultados e Discussão

VI.1 – Monitoramento Tecnológico

Pela busca realizada na base de pesquisa Scopus, apenas 30 dos 391 artigos se relacionaram com os assuntos previamente selecionados, conforme apresentado na página 46. Esses assuntos buscam se relacionar de diferentes formas com o tratamento de quaisquer rejeitos industriais de aromas e/ou fragrâncias, seja através do próprio tratamento antes da disposição final ou do tratamento de uma externalidade, como um rio contaminado. Estudos de biodegradabilidade de moléculas e novos métodos analíticos para detecção de moléculas em rejeitos também foram considerados. Por último, foram incluídos artigos contendo avaliações de riscos e artigos de revisão. Todos os artigos selecionados encontram-se listados na Tabela VI.1.

A Espanha e os Estados Unidos lideraram a pesquisa em termos de país de origem dos estudos em rejeitos de F&F, com 40 e 20% dos artigos selecionados, respectivamente. No entanto, em termos continentais, a Europa toma a liderança com a produção de 67% dos artigos selecionados, conforme a Figura VI.1 ilustra.

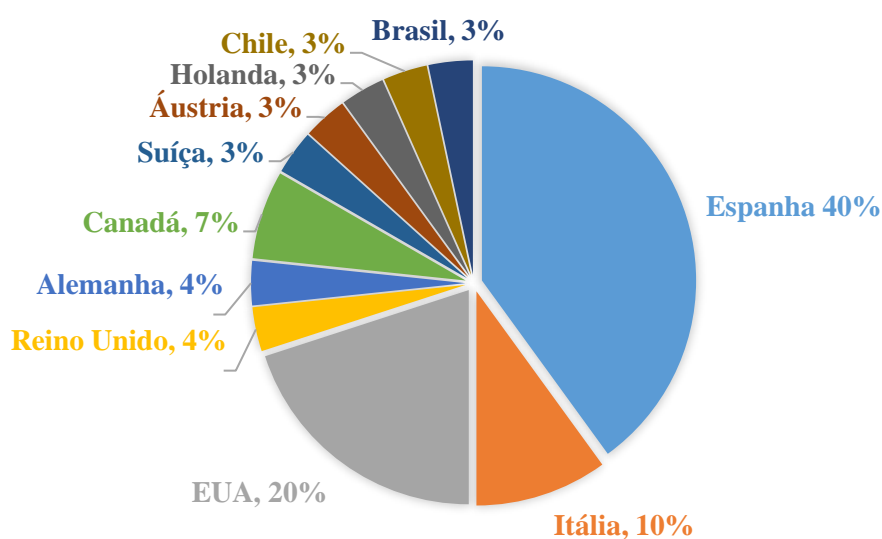


Figura VI.1 – Distribuição dos 30 artigos selecionados sobre rejeitos no setor de F&F de acordo com o país de origem.

Fonte: Elaboração própria.

Tabela VI.1 - Artigos selecionados no mapeamento de tecnologias relacionadas aos rejeitos industriais do setor de F&F

Autor(es)	Nome	Periódico	Ano ^a	País ^b	C.I. ^c
FERNANDEZ-FONTAINA, E. et al.	Biodegradation kinetic constants and sorption coefficients of micropollutants in membrane bioreactors	Biodegradation	2013	Espanha	Não
CERIANI, L. et al.	Modelling ready biodegradability of fragrance materials	Environmental Toxicology and Chemistry	2015	Itália	Não
BOETHLING, R.	Comparison of ready biodegradation estimation methods for fragrance materials	Science of the Total Environment	2014	EUA	Não
VALLECILLOS, L. et al.	Degradation of synthetic fragrances by laccase-mediated system	Journal of Hazardous Materials	2017	Espanha	Não
ALVARINO, T. et al.	Removal of PPCPs from the sludge supernatant in a one stage nitrification/anammox process	Water Research	2015	Espanha	Não
JENNER, K. et al.	Persistency assessment and aerobic biodegradation of selected cyclic sesquiterpenes present in essential oils	Environmental Toxicology and Chemistry	2011	Reino Unido	Sim
KLASCHKA, U. e KOLOSSA-GEHRING, M.	Fragrances in the Environment: Pleasant Odours for Nature?	Environmental Science and Pollution Research	2007	Alemanha	Não
VECCHIATO, M. et al.	Fragrances as new contaminants in the Venice lagoon	Science of the Total Environment	2016	Itália	Não
ZHANG, X. et al.	Fate and transport of fragrance materials in principal environmental sinks	Chemosphere	2013	Canadá	Não
FONTAL, M. et al.	A rapid method for the analysis of methyl dihydrojasmonate and galaxolide in indoor and outdoor air particulate matter	Journal of Chromatography A	2016	Espanha	Não
SCHMID, P. et al.	Persistent organic pollutants, brominated flame retardants and synthetic musks in fish from remote alpine lakes in Switzerland	Chemosphere	2007	Suíça	Não
SIMONICH, S. L. et al.	Removal of Fragrance Materials during U.S. and European Wastewater Treatment	Environmental Science & Technology	2002	EUA	Sim
LI, X. et al.	Synthetic Musks: A Class of Commercial Fragrance Additives in Personal Care Products (PCPs) Causing Concern as Emerging Contaminants	Advances in Marine Biology	2018	Canadá	Não
SALVITO, D. T. et al.	Fragrance materials and their environmental impact	Flavour and Fragrance Journal	2004	EUA	Sim
REYES-CONTRERAS, C. et al.	Evaluation of PPCPs removal in a combined anaerobic digester-constructed wetland pilot plant treating urban wastewater	Chemosphere	2011	Espanha	Não
CLARA, M. et al.	Occurrence of polycyclic musks in wastewater and receiving water bodies and fate during wastewater treatment	Chemosphere	2011	Áustria	Não
LEAL, L. H. et al.	Occurrence of Xenobiotics in Gray Water and Removal in Three Biological Treatment Systems	Environmental Science & Technology	2010	Holanda	Não
WOMBACHER, W. D. et al.	Synthetic Musk Fragrances in a Conventional Drinking Water Treatment Plant with Lime Softening	Journal of Environmental Engineering	2009	EUA	Não
MATAMOROS, V. et al.	Capability of microalgae-based wastewater treatment systems to remove emerging organic contaminants: A pilot-scale study	Journal of Hazardous Materials	2015	Espanha	Não

(Continuação da Tabela VI.1 - Artigos selecionados no mapeamento de tecnologias relacionadas aos rejeitos industriais do setor de F&F)

Autor(es)	Nome	Periódico	Ano^a	País^b	C.I.^c
MONSALVO, V. et al.	Treatment of cosmetic wastewater by a full-scale membrane bioreactor (MBR)	Environmental Science and Pollution Research	2014	Espanha	Não
CHAMORRO, S. et al.	Chemical characterization of organic microcontaminant sources and biological effects in riverine sediments impacted by urban sewage and pulp mill discharges	Chemosphere	2013	Chile	Não
SUN, P. et al.	Distributions of polycyclic musk fragrance in wastewater treatment plant (WWTP) effluents and sludges in the United States	Science of the Total Environment	2014	EUA	Sim
MOLINOS-SENANTE, M. et al.	Economic valuation of environmental benefits of removing pharmaceutical and personal care products from WWTP effluents by ozonation	Science of the Total Environment	2013	Espanha	Não
DÍAZ-GARDUÑO, B. et al.	Environmental risk assessment of effluents as a whole emerging contaminant: Efficiency of alternative tertiary treatments for wastewater depuration	Water Research	2017	Espanha	Não
GONZALEZ-GIL, L. et al.	Is anaerobic digestion effective for the removal of organic micropollutants and biological activities from sewage sludge?	Water Research	2016	Espanha	Não
MARTÍNEZ BUENO, M. J. et al.	Occurrence and persistence of organic emerging contaminants and priority pollutants in five sewage treatment plants of Spain: Two years pilot survey monitoring	Environmental Pollution	2012	Espanha	Não
VERLICCHI, P. e ZAMBELLO, E.	Pharmaceuticals and personal care products in untreated and treated sewage sludge: Occurrence and environmental risk in the case of application on soil — A critical review	Science of the Total Environment	2015	Itália	Não
FEDERLE, T. et al.	Probabilistic assessment of environmental exposure to the polycyclic musk, HHCB and associated risks in wastewater treatment plant mixing zones and sludge amended soils in the United States	Science of the Total Environment	2014	EUA	Sim
MELO, E. D. et al.	Toxicity identification evaluation of cosmetics industry wastewater	Journal of Hazardous Materials	2013	Brasil	Não
REGUEIRO, J. et al.	Use of effect-directed analysis for the identification of organic toxicants in surface flow constructed wetland sediments	Chemosphere	2013	Espanha	Não

^a Ano de publicação; ^b País em que está localizada a instituição do primeiro autor; ^c C.I. significa Conflito de Interesse

Fonte: Elaboração própria, com dados da base *Scopus*.

Os conflitos de interesse foram identificados em 17% dos artigos, sendo 80% deles em artigos originários de instituições dos EUA. Esses conflitos foram identificados com base na presença de autores com vínculo direto a alguma empresa produtora de F&F ou cujo produto contém F&F.

Os periódicos com a maior quantidade de artigos selecionados de acordo com a metodologia adotada foram o *Chemosphere* e o *Science of the Total Environment*, com seis artigos selecionados de cada um. A revista *Chemosphere*, da Elsevier, é um periódico de alto impacto que se propõe como um periódico multidisciplinar para publicação de trabalhos originais e artigos de revisão, nas áreas de química, química ambiental, engenharia do meio ambiente, saúde, toxicologia e mutagênese, medicina e poluição. A revista *Science of the Total Environment*, também da Elsevier, é também um periódico de alto impacto para a publicação de pesquisas originais com ênfase nas mudanças causadas pela atividade humana na natureza, abrangendo estudos de química ambiental, engenharia do meio ambiente, poluição e disposição e gestão de resíduos (SCIMAGO JOURNAL & COUNTRY RANK, 2019; ELSEVIER, 2019). Outros periódicos com um número considerável de artigos selecionados podem ser observados na Figura VI.2.

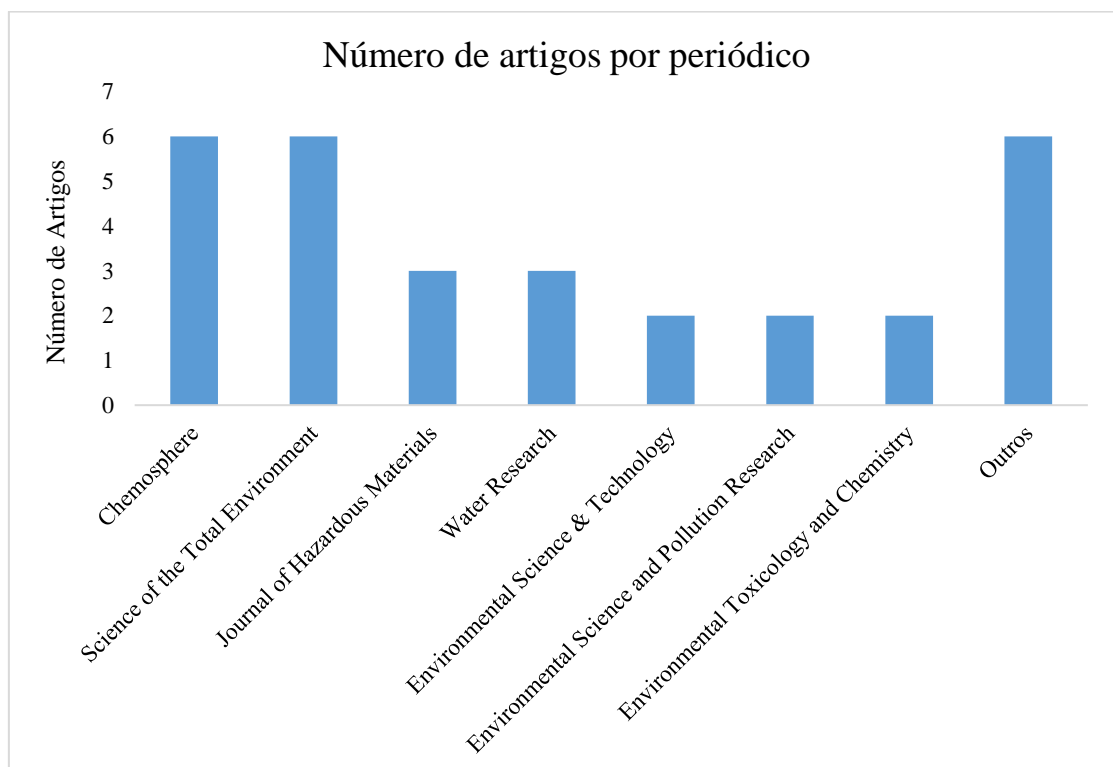


Figura VI.2 – Periódicos com o maior número de artigos selecionados segundo a metodologia empregada.

Fonte: Elaboração própria.

Cronologicamente, a produção de artigos científicos que seguem os critérios escolhidos observa um aumento de 1600% de produção no período entre 2000 a 2003 em comparação com o período de 2012 a 2015, demonstrando o interesse relativamente recente das questões envolvendo resíduos de F&F.

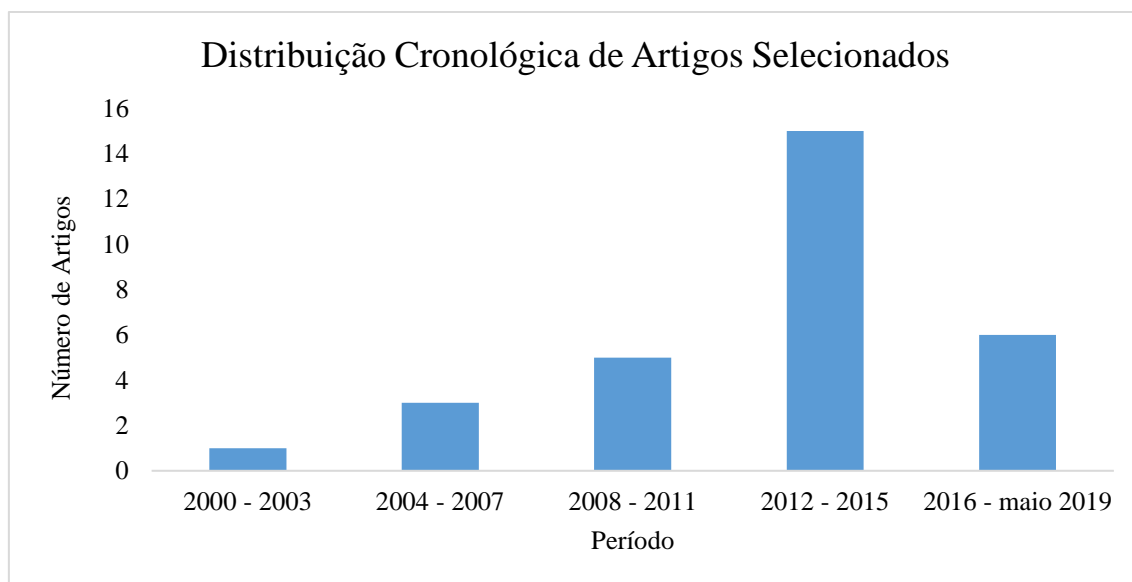


Figura VI.3 – Número de artigos publicados, de acordo com os critérios adotados, dividido por período de tempo.

Fonte: Elaboração própria.

Os artigos foram avaliados pela análise individual de seus resumos, a fim de elucidar qual a temática abordada. Dos 30 artigos analisados, cinco (16,7%) são artigos de revisão, enquanto os outros 25 são trabalhos originais (83,3%). Dos 25 trabalhos originais, apenas dois (8,0%) apresentaram materiais puros de fragrância como objeto de estudo, os demais (92,0%) focam em determinar o nível de degradação dos aromas e fragrâncias em efluentes, lodos, sedimentos e ar do ambiente seja por meio de estudos de caso ou modelagem teórica.

O estudo de CERIANI et al. (2015) propõe uma modelagem teórica para a biodegradabilidade imediata de materiais de fragrância, concluindo que é possível que modelos teóricos possam prever, com acurácia de 75% neste estudo, se materiais de fragrância são imediatamente biodegradáveis ou não. É potencialmente útil para propor substituição por outros materiais que apresentem melhor biodegradabilidade. O estudo de BOETHLING (2014) apresenta uma comparação de modelos teóricos, incluindo modelos baseados em aprendizado de máquina, discutindo a eficácia de cada modelo e suas forças e fraquezas.

Entre as pesquisas de degradação de materiais de fragrância, o trabalho de VALLECILLOS et al. (2017) opta por testar o uso da enzima lacase como mediador de oxirredução para aumentar a taxa de reações de biodegradação. Neste caso, é proposta a degradação enantiosseletiva de fragrâncias sintéticas como o Iso-E-Super ((1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-2,3,8,8-tetrametilnaftalen-2il)etan-1-ona), o Galaxolide ou HHCB (1,3,4,6,7,8-hexahidro-4,6,6,7,8-hexametilciclopenta- γ -2-benzopirano), o Tonalide ou AHTN (7-acetil-1,1,3,4,4,6-hexametiltetrahidronaftaleno) e o produto de transformação do Galaxolide, a Galaxolidona ou HHCB-lactona (1,3,4,6,7,8-hexahidro-4,6,6,7,8,8-hexametilciclopenta-[g]-2-benzopiran-1-ona). A inclusão do HHCB e do AHTN é justificada pelos autores por representar cerca de 95% do mercado de fragrâncias almiscaradas da Europa e ambos os compostos estão inclusos na lista da EPA de substâncias químicas com alto volume de produção. Através da metodologia empregada pelos autores, percentuais de remoção das fragrâncias estudadas foi de mais de 70% nas primeiras 144h de tempo de incubação, exceto para o AHTN (42%).

O estudo de DÍAS-GARDUÑO et al. (2017) inclui a quantificação de contaminantes emergentes (CECs) e compostos regulados pelo governo, entre eles fragrâncias como Tonalide, Galaxolide, Celestolide, OTNE, M xileno e M cetona, além de compostos farmacologicamente ativos, filtros UV e outros compostos a fim de determinar a eficiência de dois tratamentos terciários, o fotobiotratamento e o tratamento multi-barreira. Entre as substâncias apontadas como mais persistentes pelo estudo estão o tonalide (AHTN) e o galaxolide (HHCB), duas fragrâncias produzidas e comercializadas em alto volume pela indústria de F&F.

Os autores ALVARINO et al. (2015) investigaram a ocorrência, o destino e os mecanismos de remoção de 19 CECs em um reator de 200 litros de eliminação autótrofa de nitrogênio no qual ocorrem processos de oxidação de amônio a nitrito e o processo Anammox de oxidação anóxica de amônio, simultaneamente, sob condições de oxigênio limitado. O estudo apresentou remoções para HHCB e AHTN, respectivamente, de 76% e 70%, ressaltando que o aumento do tempo de retenção hidráulica influenciou positivamente na remoção de compostos lipofílicos, como as fragrâncias de almíscar, nesse estudo representadas pelo HHCB e o AHTN.

No Brasil, MELO et al. (2013) estudaram a toxicidade de efluentes da indústria de cosméticos. Apesar de terem correlacionado apenas a presença de surfactantes aos valores obtidos de toxicidade, ressaltam que “surfactantes são considerados a maior causa de toxicidade de produtos de cuidados para cabelo, mas fontes secundárias, como as fragrâncias também devem ser levadas em consideração” [...] “algumas delas sendo muito pouco biodegradáveis e possivelmente tóxicas”.

VI.2 – Análise Mercadológica

Para compreender de forma apropriada o comportamento deste mercado, foi possível recorrer a análises de variações nos indicadores-chaves de desempenho. Desta forma, pôde-se comparar desempenhos de empresas dentro de um determinado setor ou ainda, o comportamento entre um setor e outro. Assim, foram obtidos os dados de receita anual dos últimos anos referentes ao setor e às dez maiores empresas em termos de receita, conforme explicitados na Tabela VI.2.

Segundo KHANTIMIROV (2017) *apud* FARRIS *et al.* (2010), o *market share*, ou participação de mercado, é a parte percentual de um mercado referente a uma entidade específica, podendo ser esta parte contabilizada em unidades de produção ou receita. Desta forma, é possível verificar se “uma empresa foi capaz de prever a dinâmica do mercado e as necessidades de seus clientes”, representando uma ferramenta importante na análise da competitividade em um determinado setor. Na Figura VI.4, é possível analisar a proporção da participação de mercado das maiores empresas do setor.

Tabela VI.2 – Receita, em US\$ milhões, das 10 empresas com as maiores fatias de mercado, de acordo com Leffingwell & Associates, a nível global.

Rank	Empresa	País	Ano				
			2013	2014	2015	2016	2017
			Receita (US\$, milhões)				
1	Givaudan	Suíça	4.715,9	4.818,5	4.575,5	4.734,1	5.132,8
2	Firmenich	Suíça	3.186,4	3.291,1	3.330,7	3.391,0	3.668,4
3	IFF	EUA	2.952,9	3.088,5	3.023,2	3.116,4	3.398,7
4	Symrise	Alemanha	2.431,6	2.818,0	2.279,3	2.312,3	2.672,6
5	Mane SA	França	960,7	1.022,1	1.051,6	1.170,7	1.306,1
6	Frutarom	Israel	673,7	819,5	872,8	1.067,5	1.271,4
7	Takasago	Japão	1.256,3	1.182,4	1.109,1	1.184,8	1.185,4
8	Sensient Flavors	EUA	736,1	724,7	667,9	653,8	618,8
9	Robertet SA	França	517,4	518,4	483,1	517,9	570,0
10	T. Hasegawa	Japão	462,9	425,5	390,2	438,6	428,1
	Total 10 maiores	-	17.885,6	18.708,7	17.783,4	18.587,1	20.252,3
	Outras	-	6.022,0	6.189,7	6.316,6	5.862,4	6.047,7
	Total do setor	-	23.908	24.890	24.100	24.450	26.300

Fonte: Adaptado de Leffingwell & Associates, 2018

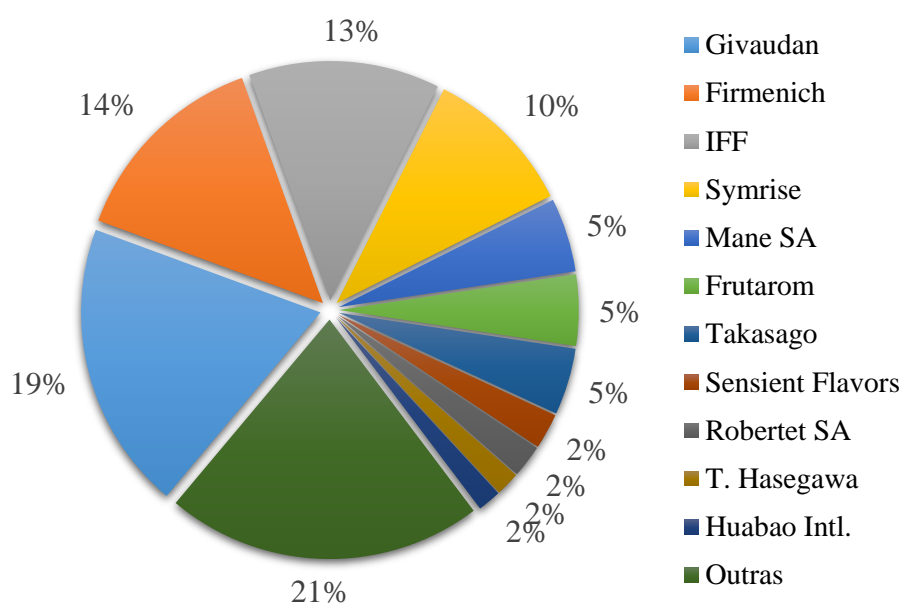


Figura VI.4 - Distribuição do *Market Share* (%) das maiores indústrias de F&F.

Fonte: Adaptado de Leffingwell & Associates, 2018.

Se o setor for analisado segundo as premissas de Buzzell et al. (1975), apresentadas na página 28, será possível supor que, conforme o setor se concentra, as maiores companhias deverão aumentar o lucro em uma proporção superior ao aumento de investimentos e deverão preocupar-se menos com a publicidade por já terem estabilizadas sua imagem no mercado e terão maior flexibilidade no aumento de preços de seus produtos acabados, de acordo com uma presumida qualidade superior. No entanto, é necessário atentar ao fato de que este setor possui uma complexa relação com seus *stakeholders*⁹, uma vez que a carta de clientes é relativamente concentrada – pois os produtos acabados de F&F atendem a corporações de grande porte.

É relevante notar que o setor de F&F é, atualmente, um oligopólio liderado primariamente de quatro empresas: Givaudan, Firmenich, IFF e Symrise (HAHM, 2015; SEEKING ALPHA, 2017), uma vez que apenas estas correspondem a 56,5% do MS do setor. Isto é, há uma histórica distribuição não homogênea do mercado que, conforme observável no gráfico da Figura VII.2, cumpre a tendência de se intensificar através de aquisições de empresas menores, conforme a Tabela VI.3, que exhibe as cinco últimas aquisições por parte das quatro maiores empresas de F&F do mundo.

⁹ *Stakeholder*, segundo a ABNT NBR ISO 26000, também pode ser lido como “parte interessada” e se define por “indivíduo ou grupo que tem um interesse em quaisquer decisões ou atividades de uma organização”.

Tabela VI.3 – Últimas cinco aquisições das quatro maiores empresas de F&F.

Empresa F&F	Empresa adquirida	Ano
Givaudan	Albert Vieille SAS	2019
	Golden Frog flavor & fragrance	2019
	Naturex S.A	2018
	Expressions Parfumees	2017
	Vika BV	2017
IFF	Leagel S.r.l.	2019
	The Additive Advantage LLC	2019
	Mighty International Co., Ltd.	2019
	Frutarom Ltd.	2018
	Pure Powder	2017
Firmenich	VKL Seasonings & Flavours	2019
	Senomyx	2018
	Campus	2018
	Natural Flavors, Inc.	2017
	Flavourome	2017
Symrise	Cutech Biotechnology	2019
	IDF	2019
	ADF	2019
	Citratrus Fragrances	2017
	Cobell	2017

Fonte: Owler, 2019.

De acordo com os dados apontados na Tabela VI.4, é perceptível que ocorre, de modo consistente, uma concentração cada vez maior deste mercado nas quatro maiores empresas do setor, Givaudan, Firmenich, IFF e Symrise. De acordo com um artigo no portal colaborativo em finanças Seeking Alpha (2017), “o mercado de aromas e fragrâncias é essencialmente controlado por um oligopólio”. A partir dos dados da Tabela VII.4, a Figura VII.4 exibe uma evolução na soma da fatia de mercado, em valores percentuais, destas quatro maiores empresas somadas e, com o comportamento da curva suavizada obtida, é possível obter um polinômio de

segundo grau para prever, nos próximos anos, o crescimento dessas quatro maiores empresas e seu domínio sobre o mercado.

Tabela VI.4 - Market Share (MS), em valores percentuais, das 10 maiores empresas do setor de F&F.

Rank	Empresa	País	Ano								
			2013	2013/2014	2014	2014/2015	2015	2015/2016	2016	2016/2017	2017
			MS (%)	Evolução do MS no setor (%)	MS (%)	Evolução do MS no setor (%)	MS (%)	Evolução do MS no setor (%)	MS (%)	Evolução do MS no setor (%)	MS (%)
1	Givaudan	Suíça	19,7	-0,3	19,4	-0,4	19,0	0,4	19,4	0,1	19,5
2	Firmenich	Suíça	13,3	-0,1	13,2	0,6	13,8	0,1	13,9	0,0	13,9
3	IFF	EUA	12,4	0,0	12,4	0,1	12,5	0,2	12,7	0,2	12,9
4	Symrise	Alemanha	10,2	1,1	11,3	-1,8	9,5	0,0	9,5	0,7	10,2
5	Mane SA	França	4,0	0,1	4,1	0,3	4,4	0,4	4,8	0,2	5,0
6	Frutarom	Israel	2,8	0,5	3,3	0,3	3,6	0,8	4,4	0,4	4,8
7	Takasago	Japão	5,3	-0,5	4,8	-0,2	4,6	0,2	4,8	-0,3	4,5
8	Sensient Flavors	EUA	3,1	-0,2	2,9	-0,1	2,8	-0,1	2,7	-0,3	2,4
9	Robertet SA	França	2,2	-0,1	2,1	-0,1	2,0	0,1	2,1	0,1	2,2
10	T. Hasegawa	Japão	1,9	-0,2	1,7	-0,1	1,6	0,2	1,8	-0,2	1,6
Top 10			74,8	0,3	75,1	-1,4	73,8	2,3	76,1	0,9	77,0
Outras			25,2	-0,3	23,2	1,4	26,2	-2,3	23,9	-0,9	23,0
Total do setor			100,0	-	100,0	-	100,0	-	100,0	-	100,0

Fonte: Elaborado com dados de Leffingwell & Associates, 2018.

A partir dos dados coletados na Tabela VI.4, foi elaborado o gráfico da Figura VI.5. Desde 1999, o setor de F&F apresenta tendência de aumento da concentração do MS às quatro maiores empresas do setor. Foi traçada uma linha de tendência logarítmica para prever o nível de concentração do MS nestas quatro empresas, gerando-se um modelo descrito pela equação ($R^2 = 0,8708$) $y = 2170 \cdot \ln(x) - 16453$, sendo y o valor, em percentual, do MS das quatro maiores empresas do setor e x, o ano. Prevê-se que, em 2020, este valor será de 62,5%. Em 2023, 65,8% e, em 2025, 67,9%.

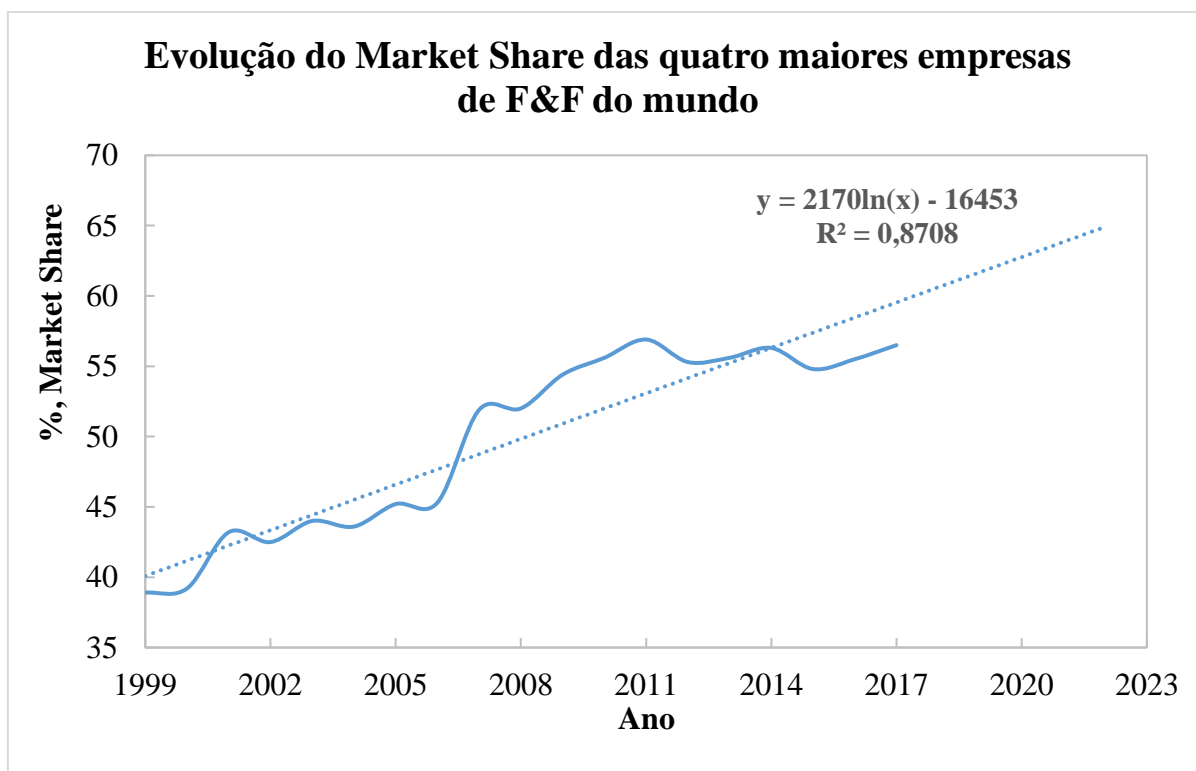


Figura VI.5 - Evolução do *Market Share*, em valores percentuais, somado das quatro maiores empresas do setor de aromas e fragrâncias com linha de tendência no tempo.

Fonte: Elaboração própria, com dados de Leffingwell & Associates, 2018.

Em termos de país de origem, identificados os países das sedes de cada uma das dez maiores empresas do setor de F&F, é possível observar na Figura VI.6 que o mercado europeu é dominante no setor, seguido pelo mercado norte-americano. Suíça, Alemanha e França, juntos, possuem 65% da fatia de mercado das dez maiores empresas. EUA, 19%. Japão, Israel e China, juntos, correspondem a 16% da fatia.

Segundo Douez (2012), isto se deve a altos investimentos em pesquisa e desenvolvimento, além de colaborações entre o setor e a academia. As colaborações entre as empresas suíças e o *Federal Institute of Technology Zurich* ocorrem com frequência e com foco na elucidação estrutural e síntese de novas moléculas de fragrâncias (DOUEZ, 2012).

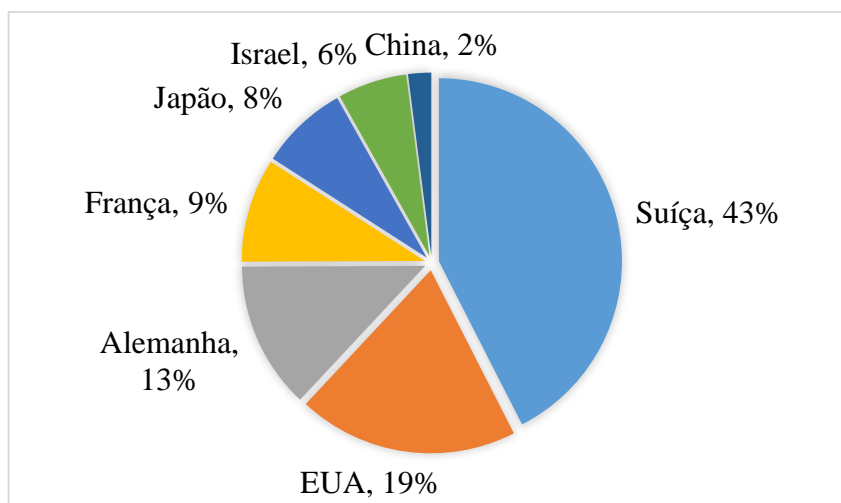


Figura VI.6 – MS (%) das maiores empresas do setor de F&F, por país.

Fonte: Adaptado de Leffingwell & Associates, 2018.

De acordo com um relatório da IndustryARC (2019), os aromas têm tido maior participação no crescimento do setor devido às constantes variações no portfólio das indústrias de bebidas, laticínios e confeitaria. Enquanto a taxa de crescimento anual global do setor prevista para o período de 2019 a 2025 é de 4,90%, a taxa de crescimento anual para comercialização de aromas está estimada em 5,10% até 2025.

Em 2019, a suíça Firmenich aprovou sua participação majoritária na VKL Seasonings & Flavours, conforme aquisição já explicitada na Tabela VI.3 (OWLER, 2019; INDUSTRYARC, 2019). A VKL Seasonings & Flavours é pioneira no domínio de especiarias e aromas na Índia e detém uma série de fórmulas de especiarias, extratos e outros ingredientes naturais, com foco na crescente busca por aromas naturais e no mercado consumidor indiano. A indústria de alimentos e bebidas representa 19% do mercado de bens de grande consumo na Índia, este previsto para crescer anualmente a uma taxa de 27,86%. Também, de modo similar, a suíça Givaudan fechou uma parceria com a The Kitchen, incubadora de startups em tecnologias de alimentos. Localizada em Israel, a incubadora tem um grande potencial para desenvolver um ambiente de inovação propício à empresa de F&F suíça em mercados ainda não alcançados por inovações em pesquisa e desenvolvimento de aromas (INDUSTRYARC, 2019).

VI.3 – Estudo de Caso

A amostra de efluente coletada apresentava cor amarelada, forte odor cítrico, massa específica $0,9946 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a 26°C e pH 4,01. Era possível observar algumas gotículas oleosas e sólidos sedimentáveis finos. O material foi encaminhado para análise térmica e destilação fracionada.

VI.3.1 – Destilação Fracionada

Do volume de 200 mL encaminhado para a destilação fracionada a $95 \pm 2^{\circ}\text{C}$, foram recuperados 169 mL, contabilizando um rendimento de 84,5%. O destilado é incolor, possui massa específica de $0,9931 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a 26°C e pH 3,44.

Confirmada a obtenção de um destilado mais leve do que o produto de fundo, também foi observado que o produto de fundo escureceu até atingir uma coloração âmbar, possivelmente em decorrência do aumento de concentração de substâncias cromóforas e/ou pela degradação de algumas substâncias pelo calor. A destilação fracionada pode ser particularmente útil para dividir uma amostra complexa em distintas faixas de ebulição, para uma análise físico-química qualitativa ou quantitativa mais precisa.

VI.3.2 – Caracterização por Análise Térmica

Na Figura VI7., observou-se as curvas de TG/DTG e DTA da amostra de efluente 1 estudada. Pela curva de termogravimetria, verificou-se que a decomposição principal e única da amostra teve início na temperatura de 25°C , ou seja, tão logo iniciada a análise e sua degradação/evaporação completa ocorreu aos 75°C , no qual foi identificada 100% de perda de massa. Cabe mencionar que a análise foi realizada até a temperatura de 1000°C , porém visto

que a perda total de massa ocorre antes dos 200°C, optou-se por apresentar a curva com maior destaque na faixa de 25°C a 150°C.

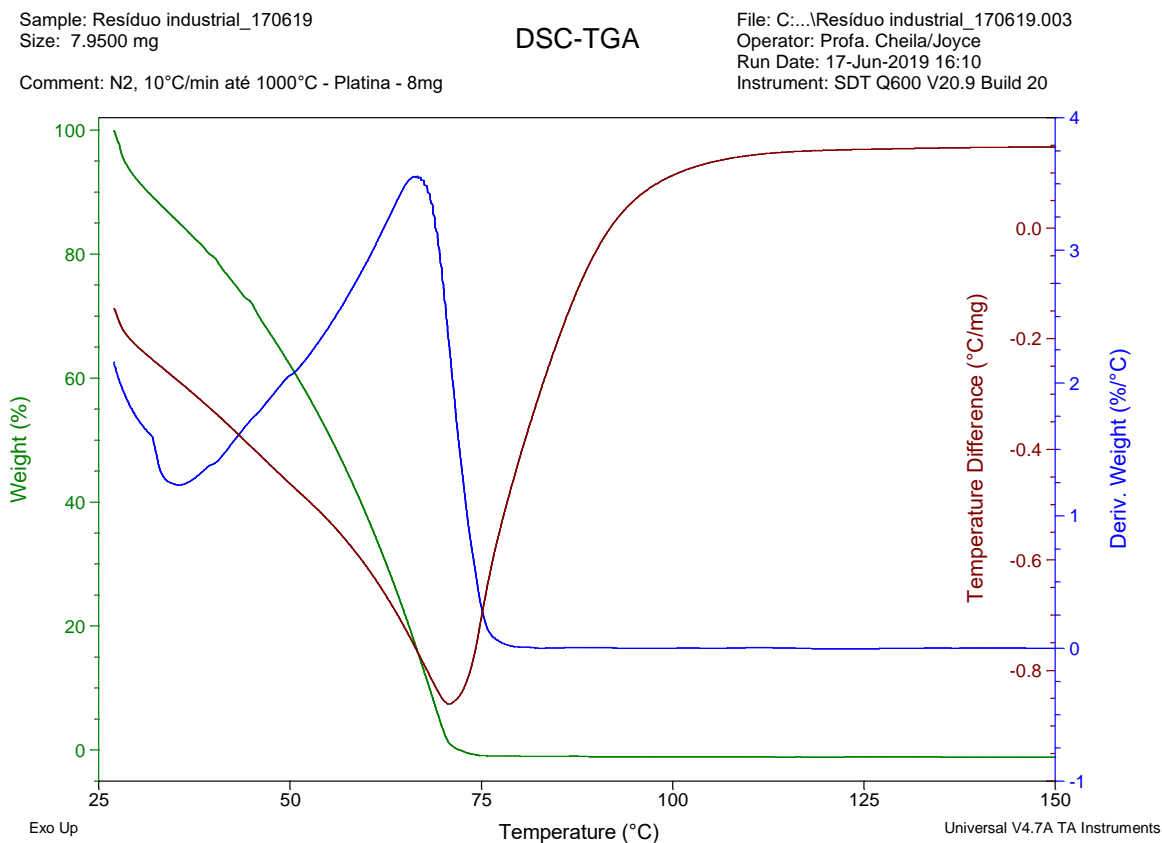


Figura VI.7 – Curvas de TG, DTG e DTA respectivamente representadas em verde, azul e vermelho.
Fonte: Elaboração própria.

A curva de DTG apresentou temperatura máxima em 68°C, corroborando com o estágio de decomposição da TG. Pelo DTA, foi visualizado um evento endotérmico na temperatura em torno de 70°C, referente à evaporação do material.

Capítulo VII - Conclusão

A análise mercadológica possibilitou uma série de constatações importantes acerca do setor de F&F:

- É um setor com tendência de crescimento da receita global ao longo do tempo;
- Entre as 10 maiores empresas do setor, as empresas suíças dominam a maior fatia de mercado, representadas pela Givaudan e a Firmenich. Em seguida, os EUA, representados pela IFF e Sensient Flavors;
- A tendência de crescimento é notada como mais intensa entre as seis maiores empresas. Em especial, as quatro maiores empresas já configuram um oligopólio notável;
- O setor foi afetado negativamente entre os anos de 2014 e 2015, quando houve uma retração global da economia, ainda que seja improvável que o setor seja afetado bruscamente por crises globais;
- Aquisições são possivelmente a maior plataforma para a tendência oligopolista;
- O domínio do mercado por países europeus pode ter relação com a participação intensa destes em P,D&I. Corroborando com essa suspeita, o monitoramento tecnológico revela uma participação maior em publicações científicas nos países europeus quando o assunto é o tratamento de resíduos de F&F, um dos expoentes da sustentabilidade do setor.

Com o monitoramento tecnológico direcionado às pesquisas acerca da produção de resíduos por esse setor, conclui-se que são atualmente despendidos esforços na determinação qualitativa e quantitativa da participação de aromas e, especialmente, fragrâncias como contaminantes de preocupação emergente em efluentes, corpos hídricos, lodos e sedimentos, tanto gerados diretamente pelas indústrias de F&F quanto pelos consumidores finais. Na prática, é necessário um grande esforço das agências reguladoras para determinar de forma mais consistente os limites da presença de contaminantes que são mais persistentes e menos degradáveis pelos métodos convencionais.

Os artigos científicos nesta área sugerem o uso de fotodegradação, com aumento do tempo de residência do efluente, entre outros métodos do tipo AOP (processo de oxidação avançada), cujo foco é a degradação de moléculas-alvo. Alguns estudos ressaltam, no entanto, que a degradação de moléculas de aromas e fragrâncias podem gerar novas moléculas com efeitos ainda não conhecidos, podendo oferecer uma maior toxicidade ao corpo hídrico receptor, devendo todas essas especificidades serem plenamente elucidadas.

No estudo de caso, a curva de TG para amostra de rejeito industrial mostrou um único estágio referente a degradação/evaporação, no qual foi identificada 100% de perda de massa na temperatura de 75°C. A curva de DTG apresentou uma temperatura máxima em 68°C, corroborando com o visualizado na curva de TG. Pela análise de DTA, constatou-se a presença de um evento endotérmico na temperatura em torno de 70°C, referente à evaporação do material.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUIRRE, A. et al. Exploring the understanding of the term “ultra-processed foods” by young consumers. **Food Research International** 115, p. 535-540, 2019.
- ALVARINO, T. et al. Removal of PPCPs from the sludge supernatant in a one stage nitrification/anammox process. **Water Research** v. 68, p. 701-709, 2015.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10004: **Resíduos sólidos - Classificação**. Rio de Janeiro, 2004.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 11175: **Incineração de resíduos sólidos perigosos – Padrões de desempenho – Procedimento**. Rio de Janeiro, 1990.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR ISO 26000: **Diretriz sobre responsabilidade social**. Rio de Janeiro, 2010.
- BAKERpedia. **Flavors**. Disponível em: <https://bakerpedia.com/ingredients/flavors>. Acesso em 07 jul. 2019.
- BERENSTEIN, N. The Inexorable Rise of Synthetic Flavor: A Pictorial History. **POPULAR SCIENCE**, 23 nov. 2015. Disponível em: <https://www.popsci.com/history-flavors-us-pictorial>. Acesso em 29 out. 2019.
- BERENSTEIN, N. **Flavors, Formulas and Flavorists**, 12 jul. 2015. Disponível em: <http://nadiaberenstein.com/blog/2015/7/12/flavors-formulas-and-flavorists>. Acesso em 02 nov. 2019.
- BERGER, Ralph Günter (org.). **Flavours and Fragrances: Chemistry, Bioprocessing and Sustainability**. 1.ed. Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.
- BESHA, A. T. et al. Removal of emerging micropollutants by activated sludge process and membrane bioreactors and the effects of micropollutants on membrane fouling: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.5, 2017.
- BÍBLIA, A. T. Êxodo. In: BÍBLIA. Português. **Bíblia Online**. Disponível em: <https://www.bibliaonline.com.br/acf/ex/30>. Acesso em 25 jan. 2019.
- BICKERS, D. R. et al. The safety assessment of fragrance materials. **Regulatory Toxicology and Pharmacology** 37, 2003.

- BOETHLING, R. Comparison of ready biodegradation estimation methods for fragrance materials. **Science of the Total Environment** v. 497-498, p. 60-67, 2014.
- BOM, S. et al. A step forward on sustainability in the cosmetics industry: a review. **Journal of Cleaner Production**, 2019.
- BRIDGES, B. Fragrance: emerging health and environmental concerns. **Flavour and Fragrance Journal**, v. 17 (5), p. 361-371, 2002.
- BRIER, E. Michelle Pfeiffer launches Henry Rose, a transparent fragrance brand. **FORBES** in Business, 08 de abril de 2019. Disponível em: <https://www.forbes.com/sites/elisabethbrier/2019/04/08/michelle-pfeiffer-launches-henry-rose-a-transparent-fragrance-brand/#1d28c32d4bb7>. Acesso em 20 out. 2019.
- BRUN, J-P. The production of perfumes in antiquity: the cases of Delos and Paestrum. **American Journal of Archaeology** 104, n. 2, 2000.
- BUZZELL, R. D. et al. Market share – a key to profitability. **Harvard Business Review**, 1975. Disponível em: <https://hbr.org/1975/01/market-share-a-key-to-profitability>. Acesso em 07 abr. 2019.
- BYL, S.A. **The Essence and Use of Perfume in Ancient Egypt**. África do Sul, 2012. 449 p. Dissertação (Mestrado em Artes), University of South Africa, 2012.
- CANADIAN CENTRE FOR OCCUPATIONAL HEALTH AND SAFETY. CCOHS. **OSH Answers Fact Sheets: Scent-Free Policy for the Workplace**. Disponível em: https://www.ccohs.ca/oshanswers/hsprograms/scent_free.html. Acesso em 02 jun. 2019.
- CARAMP, N.; COLINO, D.; RESTREPO, P. **Durable crisis**. Research Paper - MIT. Disponível em: <http://economics.mit.edu/files/12547>. Acesso em 25 jul.2018.
- CAVALCANTE, J. Cliente receberá R\$ 10 mil após ter reação alérgica a perfume. **Metrópoles**, 31 jan. 2017. Justiça. Disponível em: <https://www.metropoles.com/brasil/justica/cliente-recebera-r-10-mil-apos-ter-reacao-alergica-a-perfume>. Acesso em: 8 abr. 2019.
- CERIANI, L. et al. Modelling ready biodegradability of fragrance materials. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 34, issue 6, p. 1224-1231, 2015.
- CHANEY, M.; UNGUREANU, I. M. **Flavor delivery system**. Depositante: GIVAUDAN SA. WO 2017/157823 A1. Depósito: 13 mar. 2017. Concessão: 21 set. 2017.
- CHILDREN'S AID SOCIETY OF TORONTO. **Scent Free Policy**. Disponível em: <http://www.torontocas.ca/index.php/scent-free-policy>. Acesso em 02 jun. 2019.

- CHINA DAILY. **Firmenich opens largest flavor plant in China**. 20 mar. 2019. Disponível em: www.chinadaily.com.cn/m/jiangsu/zhangjiagang/2019-03/20/content_37455501.htm. Acesso em 16 nov. 2019.
- CHRISVERT, A.; SALVADOR, A. **Perfums in cosmetics. Regulatory aspects and analytical methods for fragrance ingredients and other related chemicals in cosmetics. Analysis of Cosmetic Products**, 2007.
- COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. **Estatuto Social**. Atualizado até a Assembleia Geral Extraordinária, realizada no dia 24 de abril de 2019. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/2019/01/Estatuto-Social-AGE-24.04.2019.pdf>. Acesso em 07 jul. 2019.
- CORREIA, P. et al. Risk of children's dermal exposure to galaxolide through personal care products. **Cosmetics** 2, p. 93-109, 2015. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/276178016_Risk_of_Children's_Dermal_Exposure_to_Galaxolide_through_Personal_Care_Products. Acesso em 02 jun. 2019.
- DANISH ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Survey and health assessment of chemical substances in essential oils and fragrance oils. **Survey of Chemical Substances in Consumer Products**, n. 92, 2008.
- DAVID, F.; KLEE, M. S. **Analysis of suspected flavor and fragrance allergens in cosmetics using the 7890A GC and capillary column backflush**. Publication Part Number 5989-6460EN, março de 2007. Disponível em <https://www.agilent.com/cs/library/applications/5989-6460EN.pdf>. Acesso em 30 ago. 2018.
- DÍAZ-GARDUÑO, B. et al. Environmental risk assessment of effluents as a whole emerging contaminant: Efficiency of alternative tertiary treatments for wastewater depuration. **Water Research** v. 119, p. 136-149, 2017.
- DIDZBALIS, J. e MUNAFO, J. P. **Flavor composition and edible compositions containing same**. Depositante: MARS, INCORPORATED. WO 2014/116750 A2. Depósito: 22 jan. 2014. Concessão: 31 jul. 2014.
- DYKSTRA, R. R. **Perfume delivery systems for consumer goods**. Depositante: The Procter & Gamble Company. WO 2007/135646 A1. Depósito: 21 maio 2007. Concessão: 29 nov 2007.
- FAHLBUSCH, K. *et al.* **Flavors and Fragrances** In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012.

- FDA. U.S. Food and Drug Administration. Electronic Code of Federal Regulations. **CFR 21 – Chapter I – Subchapter E – Part 501**. Disponível em: https://www.ecfr.gov/cgi-bin/text-idx?SID=7e698eadba7dc38d6e27d8ec87c97bbe&mc=true&tpl=/ecfrbrowse/Title21/21cfrv1_02.tpl#0. Acesso em 28 out. 2019.
- FEMA – FLAVOR AND EXTRACT MANUFACTURERS ASSOCIATION. **The flavor industry: from ancient times to today**, 02 abr. 2018. Disponível em: <https://www.femaflavor.org/the-flavor-industry-from-ancient-times-to-today>. Acesso em 02 nov. 2019.
- FIRMENICH. **Sustainability Report 2018**. Disponível em: https://www.firmenich.com/uploads/files/sustainability_report_2018.pdf. Acesso em 08 abr. 2019.
- FONSECA, J. C. L. **Manual para gerenciamento de resíduos perigosos**. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2019.
- GALLAGE, N. J.; MØLLER, B. L. Vanillin-bioconversion and bioengineering of the most popular plant flavor and its De Novo biosynthesis in the vanilla orchid. **Molecular Plant** 8, 2015.
- GIVAUDAN. **The 2018 Sustainability Progress Review**. Disponível em: <https://www.givaudan.com/files/giv-2018-sustainability-progress-review.pdf>. Acesso em 08 abr. 2019.
- GORAYEB, D. S. et al. **Segmento de insumos químicos para o setor de cosméticos**. Relatório de Acompanhamento Setorial. ABDI, Campinas, SP, 2013. Disponível em: <http://www.eco.unicamp.br/Neit/images/stories/arquivos/RelatorioABDI/relatorio-SIQCCOMISBN.pdf>. Acesso em 11 nov. 2019.
- GRUPO BOTICÁRIO. **Fornecedores: uma década de desenvolvimento**. Disponível em: <https://relatoweb.com.br/boticario/15/fornecedores.php>. Acesso em 08 de abril de 2014.
- GUENTERT, M. The Flavour and Fragrance Industry – Past, Present and Future In: Berger, R. G. **Flavours and Fragrances: Chemistry, Bioprocessing and Sustainability**. Springer Science & Business Media, 2007.
- GUNARATNE, H. *et al.* Pro-fragrant ionic liquids with stable hemiacetal motifs: water-triggered release of fragrances. **Chemical Communications** 51, p. 4455-4457, 2015.
- GUPTA, S. et al. 6 – Encapsulation: entrapping essential oil/flavors/aromas in food. In: GRUMEZSCU, A. M. (org). **Encapsulations: Nanotechnology in the Agri-Food Industry Volume 2**. Academic Press, p. 229-268, 2016.

- **HAHM, M. Flavors and Fragrances: The big sector you can taste and smell.** CNBC, 2015. Disponível em: <http://www.cnbc.com/2015/05/15/flavors-and-fragrances-the-big-sector-you-can-taste-and-smell.html>. Acesso em 02 jun. 2019.
- **HART, George. The Routledge Dictionary of Egyptian Gods and Goddesses.** 2.ed. New York: Routledge, 2005.
- **HENRY ROSE. Last Light.** Disponível em: <https://henryrose.com/products/last-light>. Acesso em 20 out. 2019.
- **HICKS, S. Innovation for the Future of the Fragrance Industry. Perfumer & Flavorist** 38, 2013. Disponível em: http://media.allured.com/documents/PF_38_04_022_02.pdf. Acesso em 02 jun. 2019.
- **HLAVINEK, P. e KUBIK, J. Decision support system for evaluation of treatment train for removal of micropollutants.** In: ANNABLE, M. D. et al. (org.) **Methods and techniques for cleaning-up contaminated sites.** Springer, 2008.
- **HUFNAGEL, J. et al. Wax encapsulated zeolite flavour delivery system for tobacco.** Depositante: PHILIP MORRIS PRODUCTS, S.A. WO 2015/092749 A1. Depósito: 18 dez. 2014. Concessão: 25 jun. 2015.
- **IFF INTERNATIONAL FLAVORS AND FRAGRANCES, INC. 2017 Sustainability Report.** Disponível em: <https://www.iff.com/~media/Files/I/IFF/documents/2017-iff-sustainability-report-04-12-18-updated.pdf>. Acesso em 08 abr. 2019.
- **INDUSTRYARC. Flavors & Fragrances Market - Industry Analysis, Market Size, Share, Trends, Application Analysis, Growth and Forecast 2019 – 2025.** Report Code: CMR 74245. Disponível em: <https://www.industryarc.com/Research/Flavors-Fragrances-Market-Research-500034>. Acesso em 03 nov. 2019.
- **INTERNATIONAL FRAGRANCE ASSOCIATION. Code of Practice.** Tradução da Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Essenciais, Produtos Químicos Aromáticos, Fragrâncias, Aromas e Afins, 2006.
- **INTERNATIONAL ORGANIZATION OF THE FLAVOR INDUSTRY. Code of Practice.** Tradução da Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Essenciais, Produtos Químicos Aromáticos, Fragrâncias, Aromas e Afins, IOFI v1.2, 2010.
- **INTERNATIONAL ORGANIZATION OF THE FLAVOR INDUSTRY. Code of Practice.** IOFI v1.3, 2012.
- **KENNEDY, C. R. The Flavor Rundown: Natural vs. Artificial Flavors.** Harvard University – The Graduate School of Arts and Sciences – Science in the News blog.

Disponível em: <http://sitn.hms.harvard.edu/flash/2015/the-flavor-rundown-natural-vs-artificial-flavors>. Acesso em 07 jul. 2019.

- KHANTIMIROV, D. Market share as a measure of performance: conceptual issues and financial accountability for marketing activities within a firm. **Journal of Research in Marketing** 7, n. 3, 2017.
- LEFEBVRE, M. G. **Le Tombeau de Petosiris – Première Partie – Description**. Service des Antiquités de L'Égypte. Cairo: L'Institut Français D'Archéologie Orientale, 1924.
- LEFFINGWELL & ASSOCIATES. **2013-2017 Flavor & Fragrances Industry Leaders**. Disponível em http://www.leffingwell.com/top_10.htm. Acesso em 25 jul. 2018.
- LEFFINGWELL, J. C.; LEFFINGWELL, D. Biotechnology – conquests and challenges in flavors & fragrances. **Leffingwell Reports** v. 7 (2), p. 1-11, 2015.
- LICHTHEIM, M. **Ancient Egyptian Literature, Volume III: The Late Period**. Berkeley, Los Angeles and New York: University of California Press, 1980.
- LI, X. et al. Synthetic musks: a class of commercial fragrance additives in personal care products (PCPs) causing concern as emerging contaminants. **Advances in Marine Biology** 81, p. 213-280, 2018.
- MELO, E. D. et al. Toxicity identification evaluation of cosmetics industry wastewater. **Journal of Hazardous Materials** v. 244-245, p. 329-334, 2013.
- MERCK. Ref. **Sigma-Aldrich 288993. α -Amylcinnamaldehyde 97%**. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/288993?lang=pt®ion=BR>. Acesso em 29 out. 2019.
- MERCK. Ref. **Sigma-Aldrich W319600. cis-Jasmone estabilizada**. Disponível em: https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/w319600?lang=pt®ion=BR&gclid=EAIAIQobChMIwJik7MzB5QIVkoKRCh0s9w7hEAAYASAAEgKw_PD_BwE. Acesso em 29 out. 2019.
- MOTHÉ, C. G. e AZEVEDO, A. D. **Análise Térmica de Materiais**. Artliber Editora, 2009.
- MUCCIACITO, J. C. As boas práticas de incineração de resíduos. **Revista Meio Filtrante**, 2014. Disponível em: www.meiofiltrante.com.br/internas.asp?id=17574&link=noticias. Acesso em 08 abr. de 2019.
- NATURA. **Fornecedores - Auditoria**. Disponível em: <https://www.natura.com.br/fornecedores/pre-requisitos/auditoria>. Acesso em 08 abr. 2019.

- NATURA. **Natura é a 15ª empresa mais sustentável do mundo**. Disponível em: <https://www.natura.com.br/blog/sustentabilidade/natura-e-15a-empresa-mais-sustentavel-do-mundo>. Acesso em 08 abr. 2019.
- NEWTON, J. et al. Silicone Technologies as Delivery Systems via Entrapment or Encapsulation. **Dow Corning Europe**, Form No. 27-1178A-01, 2009.
- NUDELMAN, J. It's a fragrance ingredient transparency race to the top. BREAST CANCER PREVENTION PARTNERS, **BCPP Diaries**, setembro de 2018. Disponível em: <https://www.bcpp.org/its-a-fragrance-ingredient-transparency-race-to-the-top>. Acesso em 02 jun. 2019.
- OBERG, G. e LEOPOLD, A. On the role of review papers in the face of escalating publication rates – a case study of research on contaminants of emerging concern (CECs). **Environmental International**, 131, 2019.
- ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT. Paris: OECD Environment, Health and Safety Publications. Series on Emission Scenario Documents, n. 26. **Emission Scenario Document on the Blending of Fragrance Oils into Commercial and Consumer Products**, 2010.
- OWLER. **Firmenich. Competitors, Revenue and Employees**. Disponível em: <https://www.owler.com/company/firmenich>. Acesso em 02 de junho de 2019.
- OWLER. **Givaudan Competitors, Revenue and Employees**. Disponível em: <https://www.owler.com/company/givaudan>. Acesso em 02 de junho de 2019.
- OWLER. **IFF Competitors, Revenue and Employees**. Disponível em: <https://www.owler.com/company/iff>. Acesso em 02 de junho de 2019.
- OWLER. **Symrise Competitors, Revenue and Employees**. Disponível em: <https://www.owler.com/company/symrise>. Acesso em 02 de junho de 2019.
- PATEL, S. Fragrance compounds: The wolves in sheep's clothing. **Medical Hypothesis** 102, p. 106-111, 2017.
- PEDROSA, I. V. O Comportamento das Empresas em Estrutura de Mercado Oligopolista. In: PEDROSA, I.V. et al. **Ciências da Administração: Leituras Seleccionadas**. Recife: Edições Bagaço, p. 281-327, 2004.
- PICKENHAGEN, W. History of Odor and Odorants. In: BUETTNER, A. (org.). **Springer Handbook of Odor**. 1ed. Switzerland: Springer International Publishing, 2017.
- PROCTER & GAMBLE. **Public Company Information. P&G expands transparency commitment to include fragrance ingredients across product portfolio**. News Release,

2017. Disponível em: <https://news.pg.com/press-release/pg-corporate-announcements/pg-expands-transparency-commitment-include-fragrance-ingredient>. Acesso em 07 abr. 2019.
- PYBUS, D. H. The structure of an international fragrance company. In: PYBUS, D. H.; SELL, C. S. **The Chemistry of Fragrances**. Royal Society of Chemistry, 1999.
 - QASIM, W. e MANE, A. V. Characterization and treatment of selected food industrial effluents by coagulation and absorption techniques. **Water Resources and Industry** 4, p. 1-12, 2013.
 - RATOGLU, S. C. Allergens in perfumes: gas chromatography-mass spectrometry. In: WILSON, Ian. D. (org.). **Encyclopedia of Separation Science**. Academic Press, 2000.
 - REPORTBUYER. **Global Flavors and Fragrances Market Size, Forecast and Trend Analysis, 2014 – 2025**. Report ID: 5628115. Format: PDF. 350p. Disponível em: <https://www.reportbuyer.com/product/5628115/global-flavors-and-fragrances-market-size-forecast-and-trend-analysis-2014-2025.html>. Acesso em 16 nov. 2019.
 - ROWE, D. J. Introduction. In: ROWE, D. J. (org.) **Chemistry and Technology of Flavors and Fragrances**. Reino Unido: Blackwell Publishing Ltd., 2005.
 - SALIMI, M. et al. Contaminants of emerging concern: a review of new approach in AOP technologies. **Environmental Monitoring and Assessment**, 189(8), 2017.
 - SARANTIS, H. et al. **Not so sexy. The health risks of secret chemicals in fragrance**. Environmental Working Group (EWG). Campaign for Safe Cosmetics, 2010. Disponível em: <https://www.ewg.org/research/not-so-sexy>. Acesso em 07 abr. 2019.
 - van der SCHAFT, P. H. Chemical Conversions of Natural Precursors. In: BERGER, R. G. (org.) **Flavours and Fragrances: Chemistry, Bioprocessing and Sustainability**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.
 - SC JOHNSON. **SC Johnson expands fragrance ingredient disclosure, continues to lead industry in ingredient transparency**. Press Release, 2018. Disponível em: <https://www.scjohnson.com/en/press-releases/2018/july/sc-johnson-expands-fragrance-ingredient-disclosure-continues-to-lead-industry-in-ingredient>. Acesso em 07 de abril de 2019.
 - SEEKING ALPHA. **International Flavors & Fragrances Smells Good On Substantial Dips**. 2017. Disponível em: <https://seekingalpha.com/article/4071663-international-flavors-and-fragrances-smells-good-substantial-dips>. Acesso em 21 de fevereiro de 2019.
 - SHAHBANDEH, M. **Research and development (R&D) expenditure of International Flavors & Fragrances Inc. (IFF) worldwide from 2010 to 2018 (in thousand U.S.**

- dollars), Cosmetics & Personal Care, STATISTICA, 2019. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/482654/global-randd-spending-of-iff>. Acesso em 11 nov. 2019.
- SIMONICH, S. L. Fragrance Materials in Wastewater Treatment. In: **The Handbook of Environmental Chemistry vol. 5**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005.
 - SPEZIALI, M. G. De aromas e perfumes, o mercado da indústria do "cheiro". **Quím. Nova**, São Paulo, v. 35, n. 4, 2012.
 - STEINEMANN, A. Fragranced consumer products and undisclosed ingredients. **Environmental Impact Assessment Review** 29, n. 1, p. 32-38, 2009.
 - STEINEMANN, A. Ten questions concerning air fresheners and indoor built environments. **Building and Environment** 111, 2017.
 - STEINEMANN, A. Volatile emissions from common consumer products. **Air Quality, Atmosphere & Health** 8, n. 3, p. 273-281, 2015.
 - STRAUSS, K. **As empresas mais sustentáveis do mundo em 2019**. Forbes, 22 jan. 2019. Escolhas do Editor. Disponível em: <https://referenciabibliografica.net/a/pt-br/ref/abnt/?example=newspaper-article-online-a40>. Acesso em: 8 abr. 2019.
 - SYMRISE. **Sustainability Record 2018**. Disponível em: <https://cr2018.symrise.com/sustainability/sustainability-record>. Acesso em 08 de abril de 2019.
 - TEKIN, R. et al. Microencapsulation of fragrance and natural volatile oils for application in cosmetics, and household cleaning products. **Macromolecular Symposia** 333, p. 35-40, 2013.
 - TULLY & HOLLAND, Inc. **Flavors & Fragrances Industry Update**, 2014. Disponível em: <https://www.tullyandholland.com/UploadedFiles/Publications/FFIndustryNoteFINAL-HRQgp-LKmRR-REQle.pdf>. Acesso em 21 de fevereiro de 2019.
 - UNILEVER. **Unilever completes landmark fragrance disclosure in industry-leading move**. Press Release, 2019. Disponível em: <https://www.unileverusa.com/news/press-releases/2019/unilever-completes-landmark-fragrance-disclosure.html>. Acesso em 07 de abril de 2019.
 - UNITED STATES SECURITIES AND EXCHANGE COMMISSION. **Comission File Number 1-4858**. Registrant: International Flavors and Fragrances Inc. Março de 2016.
 - VALLECILLOS, L. et al. Degradation of synthetic fragrances by laccase-mediated system. **Journal of Hazardous Materials** v. 334, p. 233-243, 2017.

- VENTEICHER, W. **Caltrans must pay \$3 million after losing appeal in worker's perfume allergy lawsuit**. The Sacramento Bee, 28 mar. 2019. Disponível em: <https://www.sacbee.com/news/politics-government/the-state-worker/article228565254.html>. Acesso em 08 abr. 2019.
- WOLKOFF, P. e NIELSEN, G. D. Effects by inhalation of abundant fragrances in indoor air – An overview. **Environmental International** 101, p. 96-107, 2017.
- ZELIGER, H. I. 6 – Cosmetics: Toxicity and regulatory requirements in the US. In: BETTON, C. I. (org.) **Global Regulatory Issues for the Cosmetics Industry**, v. 1, William Andrew, 2007.
- ZHANG, X. et al. Fate and transport of fragrance materials in principal environment sinks. **Chemosphere** 93, p. 857-869, 2013.
- ZINK, J. When trade secrecy goes too far: public health and safety should trump corporate profits. **Vanderbilt Journal of Entertainment & Technology Law**, 20 (4), p. 1135-1180, 2018.